ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ÉLECTROCHIMIE. — *Piles à deux liquides : forces électromotrices; condensations; transformation d'énergie aux électrodes;* par M. **Berthelot**.

I.

» Je me propose de tirer de mes expériences sur les piles à deux liquides certaines notions générales, que je n'ai pas eu occasion jusqu'ici d'envisager séparément. J'examinerai d'abord la force électromotrice développée au contact de deux liquides; spécialement lorsque cette force est susceptible de produire un courant continu produisant une électrolyse extérieure.

» Soit donc un système d'éléments de pile constitués par la réaction de deux liquides dégageant une certaine quantité de chaleur, telles que la réaction d'un acide sur une base soluble; la réaction de deux sels produiraient un sel double stable en présence de l'eau, soit le chlorure de mercure agissant sur le cyanure de potassium; ou bien encore la réaction d'un corps oxydant, celle de l'eau oxygénée sur un corps oxydable, sulfate ferreux, ou pyrogallol; employons d'ailleurs des électrodes métalliques inaltérables, tels que le platine, le palladium, l'or, l'argent, en général, et, dans des conditions plus particulières, le mercure, le cuivre et même le zinc. Avec de telles piles, j'ai démontré qu'il se produit un courant continu, possédant une intensité suffisante pour produire, également d'une façon continue, l'électrolyse de l'eau dans un voltamètre extérieur. L'énergie voltaïque qui alimente ce travail électrolytique est nécessairement fournie par la transformation de l'énergie chimique développée au contact des deux liquides, c'est-à-dire en dehors des électrodes métalliques.

» Au contact de ces liquides, il se développe donc une force électromotrice, possédant une valeur propre de grandeur notable. C'est l'ordre

de grandeur de cette force électromotrice que je vais rechercher. Pour préciser, je rappellerai la relation que j'ai établie par une multitude d'expériences entre les forces électromotrices des trois systèmes suivants, résultant de l'action réciproque de deux liquides. Soient le liquide A et le liquide B, constituant l'élément de pile A+B, avec force électromotrice E; le liquide A et le liquide AB (mélange préalable de A et de B), avec force électromotrice ε_1; enfin le liquide B et le liquide AB, avec force électromotrice ε_2.

» On a, dans tous les cas : $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$.

» J'ai démontré cette relation d'une manière générale entre les trois systèmes précédents formés des mêmes liquides, compris successivement entre deux électrodes de métaux différents, identiques d'ailleurs aux deux pôles, tels que platine, palladium, mercure, argent, cuivre, étain, plomb, cadmium, nickel, zinc, fer, aluminium, etc. (1). Il est dès lors permis d'admettre que la relation ci-dessus ne dépend pas de la nature des électrodes métalliques et qu'elle existe entre les forces électromotrices développées au contact des deux liquides eux-mêmes. Elle doit y posséder une valeur constante pour deux liquides donnés; valeur qui se modifie d'une façon différente suivant la nature des électrodes métalliques, entre lesquels on mesure les forces électromotrices.

» La valeur constante de la force E, ainsi envisagée comme indépendante des électrodes métalliques et plus particulièrement dans les piles reposant sur une réaction chimique exothermique, doit être regardée comme à peu près proportionnelle à la chaleur dégagée par cette réaction; c'est-à-dire voisine d'un demi-volt, lorsque les deux liquides réagissant sont un acide fort et une base forte, formant un sel soluble en solutions étendues. La réaction chimique dégage alors de 13^{Cal} à 15^{Cal} : or le volt équivaut, comme on sait, à environ 24^{Cal}.

» Si j'adopte cette relation, c'est que j'ai prouvé qu'elle peut être admise, approximativement, pour l'énergie disponible; du moins toutes les fois qu'une réaction chimique se manifeste dans un système, sans y produire ni variation dans le nombre des molécules (dissociation ou décomposition simple, polymérie), ni changement d'état physique (vaporisation ou dégagement de gaz, fusion ou solidification, précipitation, cristallisation); ou bien encore lorsque de tels changements sont compensés entre l'état initial et l'état final du système. Dans ces conditions, en effet, j'ai établi

(1) *Comptes rendus* du 11 mai 1903, t. CXXXVI, p. 1112.

d'une manière générale que les variations d'entropie, accomplies par l'effet de la transformation à température et pression constantes, sont aussi à peu près compensées. On sait que les mesures relatives à la force électromotrice de l'élément Daniell et analogues sont conformes à cette manière de voir.

» En résumé, la force électromotrice développée au contact de deux liquides qui réagissent avec un dégagement de chaleur notable, et dont la réaction satisfait aux conditions précédentes, peut être regardée comme à peu près proportionnelle à cette quantité de chaleur. Dès lors les différences reconnues dans les expériences faites avec le concours d'électrodes métalliques sont attribuables aux transformations d'énergie produites par le passage du courant à travers ces électrodes. Je reviendrai tout à l'heure sur ce dernier point.

II. — Capacités électriques et condensations.

» Examinons maintenant une question, connexe avec les précédentes et qu'il est intéressant de discuter, pour bien se rendre compte de la marche des éléments de pile à deux liquides et des variations plus ou moins rapides, constatées dans leur potentiel et leur force électromotrice.

» Je demande la permission de rappeler, au cours de cette discussion, quelques observations consignées brièvement dans mes précédents Mémoires. Il s'agit des variations de potentiel observables, soit pendant la conservation des éléments de pile, sans fermeture du circuit; soit pendant la fermeture du circuit sur la pile elle-même (avec une résistance interposée), ou sur un voltamètre, c'est-à-dire sur un électrolyte extérieur. Ces variations sont attribuables à deux causes : à une condensation, dépendant à la fois de la vitesse des réactions et de la capacité électrique des systèmes; et au changement progressif, fort lent en général, de composition des deux liquides qui réagissent l'un sur l'autre, notamment lorsqu'ils sont mis en rapport par l'intermédiaire d'une paroi poreuse.

» Attachons-nous d'abord à la condensation.

» L'existence d'une condensation électrique est facile à concevoir, lorsqu'on opère avec des éléments de pile soigneusement isolés, tels que ceux que je mets en œuvre actuellement. Cette condensation est déterminée à la fois par la capacité électrique des électrodes métalliques, avec couches doubles; par celle des vases poreux, employés dans la plupart des cas et aux parois desquels a lieu la réaction chimique; enfin par la capacité électrique du contenu des vases renfermant les deux liquides réagissants, en

admettant d'ailleurs l'existence de couches doubles à la surface de séparation des deux liquides.

» Soient donc deux liquides, supposés tels qu'ils réagissent avec dégagement de chaleur : ce sont ceux que j'étudie en ce moment.

» Une fois les liquides mis en contact, même sans que le circuit soit fermé, il se produit une certaine dose d'électricité, qui tend à charger tout le système jusqu'à une limite déterminée. A cette limite répond le potentiel, observable dans l'instant où l'on ferme le circuit entre les électrodes immergées au sein des deux liquides. De là résulte la nécessité d'attendre quelque temps sans fermer le circuit, après avoir rempli les deux vases, avant de mesurer la force électromotrice; cette force étant variable au premier moment, et n'atteignant une valeur définie qu'au bout d'un certain temps.

» A circuit ouvert, ce temps dépend, d'une part, de la quantité d'électricité développée au sein des liquides; quantité déterminée par la vitesse élémentaire de la réaction chimique, et par les quantités de matière mélangées à chaque instant. Il en est ainsi spécialement lorsque le mélange s'opère par l'intermédiaire d'une paroi poreuse et par l'effet de la diffusion et osmose consécutives, de part et d'autre de cette paroi, des deux liquides et de leur combinaison.

» Il dépend d'autre part de la déperdition inévitable d'électricité, en raison de l'isolement imparfait des vases, lequel n'est jamais absolu; de telle sorte que le potentiel observable sera toujours inférieur au potentiel théorique; la différence pouvant être faible, si l'isolement est bon; ou bien au contraire considérable : en particulier lorsque l'atmosphère est saturée d'humidité et la paroi des vases hygrométrique. J'ai cité des exemples caractéristiques à cet égard ([1]).

» Ce n'est pas tout; dans les conditions ci-dessus, et en raison de la déperdition de l'électricité par les parois des vases et par le contact de l'atmosphère ambiante, il tend à se produire une certaine opposition électrique entre les deux liquides et entre les deux électrodes en particulier : par suite celles-ci peuvent manifester des phénomènes de polarisation, en apparence spontanée, qui en modifient la différence électrique. On peut invoquer ces effets pour expliquer, au moins en partie, la baisse lente des forces électromotrices maxima de ces éléments.

» Toutefois cette baisse paraît dépendre surtout d'une autre circon-

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, p. 171-172.

stance, à savoir le changement progressif de composition des deux liquides, changement qui a lieu de part et d'autre de la paroi en raison de leur combinaison et de l'osmose, dans le cas des vases poreux; il se produit suivant un sens unique lorsqu'on opère le mélange par écoulement du liquide supérieur dans le liquide inférieur au moyen d'un siphon.

» Or les effets des changements progressifs de composition se manifestent d'une façon fort inégale dans les différents systèmes. Tandis qu'il existe des piles à deux liquides séparés par une paroi poreuse, dont la force électromotrice demeure presque constante pendant plusieurs heures, la dose relative de matière combinée étant faible dans ces conditions; il en existe d'autres, au contraire, dont la force électromotrice est influencée notablement par un mélange fait en proportions même extrêmement faibles. Tels sont en particulier les mélanges d'un acide minéral fort, chlorhydrique, sulfurique, etc., avec les sels neutres, chlorure ou sulfate de sodium. Ces variations peuvent être constatées par addition directe d'une trace d'acide à la liqueur neutre.

» Pour compléter ces explications et achever de définir les conditions qui président aux phénomènes observés avec les piles à deux liquides, il convient d'ajouter que les deux liquides peuvent être mis en contact autrement que par l'intermédiaire d'un vase poreux, condition à laquelle se rapportent de préférence les observations qui précèdent. Or on obtient des résultats plus nets à divers égards, lorsque les deux liquides sont mis en contact par l'écoulement direct d'un liquide dans l'autre, à l'aide de deux vases placés à des hauteurs inégales et au moyen d'un siphon à robinet de section convenable, débitant par exemple 5^{cm^3} à 10^{cm^3} de liquide par minute, lors de mes essais. Les deux extrémités de ce siphon sont complètement immergées dans les liquides correspondants; et l'on agite continuellement le liquide inférieur avec une baguette de verre non conducteur, afin que le mélange s'opère aussitôt. Dans ces conditions, le débit peut être réglé de telle façon que la force électromotrice demeure constante, lorsque le circuit est fermé, même lorsqu'il produit une électrolyse extérieure.

» Une fois les deux liquides mis en contact convenable, soit par l'intermédiaire de la paroi des vases poreux, soit par l'écoulement direct de l'un des liquides dans l'autre avec intermédiaire d'un siphon à section notable et à extrémités immergées, il s'établit un certain régime chimique dans le système; régime auquel correspond la force électromotrique mesurable où

l'on ferme le circuit; le système se trouvant alors chargé d'électricité par condensation.

» Toutefois, avec les piles à deux liquides, si l'on opère en maintenant le circuit fermé sur la pile même et *a fortiori* sur un voltamètre extérieur, il arrive, dans la plupart des cas, que la force électromotrice observable au premier moment baisse d'abord assez rapidement; non seulement en raison des phénomènes de polarisation, mais aussi et surtout parce que, dans les conditions de ces expériences, la condensation électrique diminue, les quantités de matières combinées à chaque instant, par l'intermédiaire du vase poreux ou du siphon, ne fournissant pas par leur réaction une quantité de chaleur, transformable en électricité, suffisante pour compenser la dépense d'électricité qui entretient le courant et les électrolyses extérieures. Mais cet abaissement se modère bientôt, et le système tend de plus en plus lentement vers un régime d'équilibre, entre les quantités d'énergie fournies à l'intérieur de la pile par la réaction chimique, et celles qui sont dépensées au dehors par le passage du courant. Pour préciser, il suffira de rappeler quelques-uns des chiffres publiés dans mes Mémoires.

» I. Acide sulfurique et soude, avec électrodes de platine (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 7e série, t. XXVII, p. 230); 6 éléments à siphon; circuit fermé sur la pile; E initiale $0^{volt},60 \times 6$ (1); après 4 minutes, $0^{volt},61 \times 6$. Il y a ici compensation, en raison du débit notable du siphon. L'intensité du courant est d'ailleurs suffisante pour décomposer l'eau, en dégageant de l'hydrogène, dans un voltamètre renfermant de l'acide sulfurique étendu et du pyrogallol; les bulles de gaz étant visibles sous une pression de $0^{m},005$.

» II. Mêmes liquides : l'un des deux liquides étant contenu dans des vases poreux intérieurs (p. 227). Force électromotrice initiale de la pile : $E = 2^{volts},94$; le circuit demeurant fermé sur la pile pendant 4 minutes, puis rouvert avant la mesure, la force tombe à 1,98; c'est-à-dire qu'elle baisse d'un tiers : son abaissement étant alors presque stationnaire.

» On ouvre le circuit. Au bout de 15 minutes, le potentiel a remonté, par suite de l'accumulation de nouvelles doses d'électricité, résultant de

(1) La différence de potentiel avant l'expérience et, par conséquent, la charge électrique s'étaient établies sensiblement à la même valeur ($0^{volt},58$ par élément), avant qu'il y eût aucun écoulement de liquide; bien entendu sans qu'on pût constater à ce moment aucun débit électrique ou travail extérieur (p. 226).

l'action chimique intérieure et de la dépolarisation, attribuable à la diffusion des gaz condensés sur le platine.

» Au bout de 15 minutes, la force est revenue à $2^{\text{volts}},58$; le circuit demeurant de nouveau fermé pendant 4 minutes; la force est tombée, $E = 1^{\text{volt}},55$. Le circuit demeurant de nouveau ouvert pendant 1 heure : E remonte à $2^{\text{volts}},46$.

» Dans cette expérience, les quantités de liquide réagissant par l'intermédiaire du vase poreux étaient insuffisantes pour entretenir le potentiel initial. Celui-ci a donc dû baisser jusqu'à équilibre entre la production d'électricité et sa consommation. Mais le circuit étant rouvert, la charge du système tend à se rétablir.

» Ce sont là des phénomènes qui se produisent avec toutes les piles à deux liquides.

» Je citerai seulement un autre exemple de ces variations, exemple observé avec une pile constituée par la réaction $HgCl^2 + 2KCy$, avec électrodes de mercure. C'est une pile exothermique, capable d'électrolyser l'eau dans un voltamètre renfermant de l'eau acidulée avec pyrogallol. La force électromotrice initiale de l'élément étant égale à $0^{\text{volt}},85 \times 6 = 5^{\text{volts}},10$, est tombée à circuit fermé pendant le travail de la pile à $0^{\text{volt}},90$. Ayant rouvert le circuit, le voltage est remonté presque instantanément à $0^{\text{volt}},866 \times 6 = 5^{\text{volts}},16$. La pile s'est donc rechargée aussitôt, dès que l'énergie développée par la réaction a cessé d'être consommée au dehors.

» Un retour si rapide montre en même temps que la polarisation était insignifiante dans les éléments de la dernière pile.

» Il montre également que dans les éléments susdits la légère variation de composition, apportée pendant un intervalle de temps peu étendu dans les deux liquides par leur combinaison, même jointe à l'endosmose électrique, influe peu sur la grandeur de la force électromotrice.

» Comme contraste avec ces variations étendues, je rappelerai mes expériences faites avec des piles d'oxydation [*Pyrogallol mélangé à la soude, opposé à l'eau oxygénée mélangée au chlorure de sodium* (*Ann. de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXVII, p. 314)]. La force électromotrice initiale de 2 éléments avec vases poreux étant $1^{\text{volt}},72$; le courant fermé sur la pile, en interposant une résistance $R = 54000^{\text{ohms}}$ pendant 6 minutes, $E = 1^{\text{volt}},70$.

» Le circuit a été fermé alors sur un voltamètre à SO^4H^2 étendu, sous une pression de $0^{m},008$. On a observé une électrolyse notable, avec dégagement gazeux. A ce moment on mesure $E = 1^{\text{volt}},70$.

» Cette pile a donc manifesté une intensité sensiblement constante, même en opérant un travail extérieur, en raison de l'activité de la réaction chimique.

III. — Transformations d'énergie par les électrodes.

» Les transformations d'énergie dans les piles à deux liquides qui exercent une action chimique réciproque méritent une attention toute particulière. En effet, les électrodes jouent alors le rôle de transformateurs, en modifiant la grandeur de la force électromotrice développée par ces actions chimiques. C'est ce qui résulte de la valeur des forces que j'ai constatées avec des électrodes inaltérables (platine, palladium, or, inaltérables dans presque tous les cas), et pour un certain nombre de cas au moins (mercure, cuivre, zinc, etc.); ces forces étant souvent très différentes des forces calculables d'après la chaleur des réactions et en outre différentes entre elles, pour les mêmes liquides, suivant la nature des métaux. En opérant à la température ordinaire, avec des liqueurs étendues, dans tous les cas observés, l'intermédiaire des électrodes inaltérables, a abaissé plus ou moins la force électromotrice calculée. Cependant cet abaissement n'est pas nécessaire. En réalité, la force électromotrice, calculée d'après la chaleur de la réaction entre l'acide azotique et la soude par exemple, peut être inférieure au chiffre observé, lorsqu'on opère à une température peu élevée et avec des liqueurs étendues; tandis qu'elle est supérieure, au contraire, à ce chiffre, à une température plus élevée; ou bien avec des liqueurs très concentrées ([1]).

» En effet, soit le système $AzO^3H + NaOH$, chaque composant étant dissous dans 5^l; on a observé :

Vers 15°..........	$0^{volt},55$	correspondant à $13^{Cal},4$
Vers 54°..........	$0^{volt},78$	» $18^{Cal},6$

» Or, le calcul donne $13^{Cal},7$ à 15°, avec une faible variation à 54°. Avec des liquides aussi concentrés que possible, la proportion d'eau, $10H^2O$, étant la même pour 1^{mol} d'acide et 1^{mol} de soude, on a observé :

Vers 15°..........	$1^{volt},11$	correspondant à $26^{Cal},6$;

tandis qu'en tenant compte de la concentration, on aurait seulement un accroissement de 1^{Cal} au plus.

([1]) Sans qu'il y ait formation de cristaux.

» Ces variations sont analogues à celles qui résultent de la formule d'Helmholtz pour le calcul des forces électromotrices, constatées dans les cas où la chaleur est dégagée par l'altération chimique des électrodes métalliques; mais avec cette différence que les électrodes sont alors le siège simultané de l'action chimique et de la force électromotrice; tandis que dans mes expériences les électrodes ne jouent aucun rôle chimique : ce sont de simples agents de transmission.

» Dans ces transformations de potentiel, il est probable que les proportions relatives entre les énergies voltaïques, chimiques, calorifiques transmises sont changées, suivant la nature spécifique des électrodes. Une même dose d'énergie chimique ou calorifique transmise ne répond pas nécessairement à la transmission d'une même dose d'énergie électrique, et réciproquement. Peut-être les métaux des électrodes subissent-ils alors quelque changement de structure, ou d'isomérie, de l'ordre de ceux que j'ai étudiés pour l'argent (1).

» En tous cas, il se produit dans cette circonstance quelque chose d'analogue aux phénomènes où l'intensité lumineuse, et plus généralement les intensités de radiation sont modifiées, diminuées ou accrues, par la réflexion ou par le passage à travers certains corps ou certains milieux.

» Dans tous les cas de ce genre, il peut y avoir élévation de potentiel, avec diminution de l'énergie transmise. »

ASTRONOMIE. — *Sur la structure et l'histoire de l'écorce lunaire. Observations suggérées par le septième fascicule de l'Atlas photographique de la Lune;* par MM. **Lœwy** et **P. Puiseux.**

« Parmi les sept planches qui forment ce septième fascicule, six se rapportent à une phase voisine de la Pleine Lune. Il semble que les lois générales qui ont présidé à la formation du sol doivent être particulièrement bien mises en évidence sur ces images où le disque presque entier se présente dans des conditions d'éclairement comparables. Mais dans la réalité, quelle que soit la méthode employée, il est aisé de reconnaître que cet avantage est demeuré jusqu'à présent plus théorique que réel. Dans la vision directe, en effet, l'œil de l'observateur est promptement ébloui par le grand éclat de l'astre et cesse de discerner les faibles détails. Il n'est

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXIII, p. 49, et t. XXII, p. 289 et 305.

aucun astronome qui n'ait expérimenté cet effacement des objets célestes délicats dès que la Lune est sur l'horizon, même avec les lunettes les plus puissantes. On n'échappe pas à cet inconvénient quand on emploie la méthode photographique ordinaire. Si en effet on examine la plupart des photographies lunaires publiées, on constatera que les parties qui reçoivent le plus directement la lumière ont souffert d'un excès de pose et montrent beaucoup moins de détails que les régions voisines du terminateur. Cette circonstance a jusqu'ici placé les phases voisines de la Pleine Lune dans une condition d'infériorité.

» Grâce aux perfectionnements successifs que nous avons introduits dans notre mode d'opération, nous sommes parvenus à éliminer presque complètement ces difficultés. On a pu éviter les contrastes excessifs des images focales, sans compromettre en quoi que ce soit la fidélité de la reproduction, en répartissant la pose proportionnellement à la luminosité respective des diverses régions. Même lorsque ces précautions ont laissé dans certaines parties du cliché se produire un excès de pose, nous sommes parvenus à en extraire, par un traitement spécial dans l'exécution des agrandissements, des détails que l'examen fait à la loupe ne révélerait pas. Avant d'entrer dans l'étude circonstanciée des feuilles et d'en dégager de nouveaux résultats, il conviendra peut-être de présenter quelques remarques tendant à confirmer ces avantages que nous croyons avoir assurés à la photographie, comparée à l'observation directe.

» On allègue souvent, en faveur de la thèse contraire, que la plaque sensible laisse échapper de petits objets, visibles dans l'observation oculaire avec des instruments moins puissants. Il y aura toujours dans cette critique une part de vérité. Il faudrait en effet, pour atteindre la limite du pouvoir optique des lunettes, des images absolument calmes ou une durée de pose inappréciable. Or, même dans les stations les plus favorisées par le climat, les circonstances atmosphériques pleinement favorables se présentent rarement et pour peu de temps; elles ne coïncident que par exception avec le moment de la pose. De plus, la durée d'exposition étant supérieure à celle de la persistance des impressions sur la rétine, les ondulations atmosphériques affecteront toujours plus l'image photographique que l'image optique.

» Ces objections, quoique réelles, ne sont nullement décisives, comme le démontrent les considérations qui nous restent à développer. En premier lieu, en effet, les images photographiques, telles que nous arrivons maintenant à les produire, embrassent un champ bien plus étendu que celui

d'un oculaire à fort grossissement. Elles donnent en outre des gradations de teinte qu'il serait impossible, même avec les plus puissantes lunettes, de saisir ou de rendre par le dessin. On réalise ainsi, pour toutes les phases de la Lune, des images rigoureusement fidèles, également détaillées dans toutes leurs parties, et qui peuvent être étudiées à loisir. Enfin, la confrontation des paysages lunaires, pris sous des éclairements différents et même opposés, offre au sélénographe une ressource précieuse et une sécurité d'interprétation incomparable. Nous sommes ainsi parvenus à mettre en évidence certains vestiges des phénomènes volcaniques, traits instructifs aussi bien au point de vue de l'histoire du sol lunaire qu'au point de vue de sa topographie actuelle.

» L'épreuve non agrandie que nous avons placée en tête de ce fascicule remonte au 14 novembre 1899. Elle correspond, entre celles que nous avons déjà publiées, à la phase la plus voisine de l'opposition. Elle convient, par suite, pour donner une idée d'ensemble de la répartition des continents et des mers. On voit que celles-ci se distribuent avec une certaine symétrie de part et d'autre de deux grands cercles, marqués tous deux par un alignement de foyers volcaniques. Les directions ainsi dessinées ne sont ni celle d'un méridien, ni celle de l'équateur actuel.

» On voit aussi, par la fréquence relative des taches blanches, que les bouches éruptives couronnent presque partout les limites des continents et s'entourent d'auréoles qui sont l'indice de dépôts de cendres. Ces dépôts, bien qu'inégalement répartis sur la Lune, sont très fréquents, et aucune région un peu étendue n'y a complètement échappé. On est donc fondé à regarder le volcanisme comme ayant eu sur notre satellite une généralité, une ampleur, qu'il n'a présentée sur la Terre à aucune époque géologique.

» Les feuilles suivantes (XXXVI et XXXVII) offrent un exemple frappant de l'efficacité de la méthode photographique au point de vue de la constatation de certains traits généraux qui apparaissent sur le sol lunaire et des conséquences importantes qui s'en dégagent. Nous avons ici, présenté sous deux éclairements opposés, les vestiges d'une grande catastrophe subie par notre satellite. Le cirque Tycho apparaît, en effet, comme le centre d'un immense rayonnement. L'image fournie par la meilleure lunette serait moins complète que l'ensemble de nos deux feuilles, et jetterait en tout cas moins de lumière sur les causes dont dépendent la propagation et l'intensité des traînées. Plusieurs d'entre elles s'étendent, même si l'on néglige les prolongements hypothétiques, jusqu'à 1400 kilomètres du centre d'émanation, distance assurément considérable, mais

non pas telle qu'on ne puisse retrouver des exemples analogues dans l'histoire des éruptions terrestres.

» Des conjectures très diverses ont été proposées sur l'origine de ces phénomènes. Nous avons déjà signalé, à propos des premiers fascicules, les nombreuses raisons qui tendent à faire regarder les traînées comme des dépôts de cendres volcaniques dispersés par les vents. Cette explication se trouve, à notre avis, confirmée jusqu'à prendre le caractère d'une véritable certitude par les nombreux exemples rencontrés depuis, et notamment par l'étude du système de Tycho, dont nous avons maintenant une représentation plus complète. Il est possible d'en déduire, sur plusieurs des questions qui se posent au sujet du passé de notre satellite, des renseignements aussi précis qu'importants.

» Le premier caractère par lequel se distinguent les traînées, c'est leur continuité et leur persistance. Il est évident que ces dépôts ont échappé dans une large mesure aux causes de destruction qui, sur la Terre, tendent à faire disparaître les poussières volcaniques. Sans doute leur intensité, leur abondance varient le long de leur parcours. Mais ces variations révèlent moins l'influence de causes éliminatrices que l'aptitude inégale des différentes régions à recevoir les dépôts primitifs.

» La dispersion des cendres à de grandes distances prouve qu'elles ont dû s'élever à des altitudes considérables et retomber avec lenteur. Ces deux faits sont l'un et l'autre rendus vraisemblables par la faible pesanteur qui règne à la surface de la Lune. Ils attestent dans le passé l'existence d'une atmosphère appréciable. La conservation des dépôts montre que cette atmosphère devait être rare et peu chargée d'humidité. Leur disposition rectiligne dénote l'absence de mouvements cycloniques.

» Si l'on examine maintenant comment une même traînée se comporte dans les différentes parties de son trajet, on reconnaît que l'abondance du dépôt dépend essentiellement de circonstances locales, et les mêmes variations d'éclat se produisent, dans toutes les parties de la Lune, sous des influences analogues. Toute barrière montagneuse placée sur le parcours d'une traînée provoque dans celle-ci une recrudescence et se recouvre d'une nappe brillante. Inversement, des taches blanches isolées peuvent être interprétées comme le signe d'un relèvement du sol, induction qui se vérifie fréquemment par l'examen de la même région au voisinage du terminateur.

» Les portions de la surface encore fluides ont dû évidemment s'opposer à la propagation des traînées en absorbant les matériaux précipités. On

constate en effet que, dans un grand nombre de cas, les traînées disparaissent ou s'affaiblissent en traversant certaines parties des mers, souvent aussi le fond des grands cirques. Ces considérations si simples fournissent de précieux renseignements chronologiques sur l'âge relatif des diverses formations qui se trouvent sur le parcours des traînées.

» Ainsi, parmi les mers comprises dans la sphère d'influence de Tycho, on doit regarder comme les plus récemment solidifiées celles qui se montrent les plus réfractaires à l'envahissement par les dépôts de cendres.

» Entre les cirques situés sur le parcours des traînées, ceux qui ont reçu un revêtement blanc uniforme remontent au delà des grandes éruptions qui ont donné naissance à ces dépôts de cendres. Les cirques dont l'intérieur est demeuré sombre sont parvenus plus récemment à leur configuration actuelle. Les premiers deviennent invisibles dans la Pleine Lune : les derniers y montrent la crête de leur rempart sous la forme d'un cercle lumineux. Quand plusieurs cirques se rencontrent sur le trajet d'une même traînée, on obtient ainsi des indications sur leur ancienneté respective.

» Il est également possible, dans certains cas, de recueillir des renseignements sur l'âge relatif des divers systèmes de traînées. Quand, à la rencontre d'un même bassin maritime, l'un le recouvre pendant que l'autre se trouve interrompu, le premier système doit être considéré comme le plus récent, et la consolidation de la mer a dû prendre place entre les éruptions qui ont donné naissance aux deux rayonnements.

» L'examen des planches XXXVI et XXXVII conduit à de nombreuses et faciles applications de ces règles. Ainsi la Mer des Humeurs est plus anciennement solidifiée que la Mer des Nuages. Clavius remonte plus haut que Longomontanus et celui-ci plus haut que Pitatus. Les grandes éruptions de Tycho se sont terminées avant celles de Copernic et de Képler.

» Les planches suivantes (XXXVIII et XXXIX) pourront aussi être utilement associées, comme montrant sous deux éclairements contraires une région voisine du bord occidental de la Lune. Ce rapprochement fera saisir la profonde différence de structure qui existe entre les deux bords de la Mer de la Fécondité. A l'ouest, nous voyons un plateau d'altitude uniforme, où s'ouvrent de distance en distance des entonnoirs sans rebord; à l'est s'élèvent de minces cordons circulaires, laissés en saillie par l'affaissement des plateaux intermédiaires. La première région nous montre la marche régulière de la consolidation de la croûte; la seconde est pro-

fondément disloquée sous l'influence d'un ébranlement dont la Mer du Nectar a formé le centre et qui s'est propagé par zones successives.

» Nous avons encore sur la planche XXXVIII l'occasion de vérifier un fait intéressant. On sait que Mädler, s'étant attaché pendant plusieurs années à l'étude de deux cirques voisins, Messier et Messier A, les a trouvés toujours absolument semblables. Ici l'on reconnaît à première vue l'inégalité de grandeur et la différence de forme des deux enceintes, ce qui ajoute à la probabilité d'une variation physique survenue dans cette région. Il est digne de remarque que Linné et Alpetragius *d*, où des constatations semblables ont été faites, sont, comme Messier, des centres d'auréoles ou de traînées.

» Petavius et Langrenus, visibles l'un et l'autre sur les deux feuilles XXXVIII et XXXIX, sont deux excellents exemples de grands cirques à rempart saillant et bien conservé. On peut étudier notamment sur Petavius le passage de la forme polygonale à la forme circulaire, la structure du massif central, la présence d'une crevasse médiane et la disposition des pentes intérieures en étages.

» A titre de formes inusitées, on relèvera sur la planche XL Gassendi et Vitello, remarquables le premier par la surélévation exceptionnelle de tout le bassin intérieur, qui le rapproche de Cassini et de Posidonius; le second par la présence d'une double enceinte, qui révèle une alternance répétée d'intumescence et d'effondrement.

» Enfin, les feuilles XL et XLI se prêtent à l'étude comparative de la Mer des Humeurs et de la Mer des Crises, les deux plus régulières parmi les cuvettes déprimées de la Lune. Toutes deux présentent le même ensemble de caractères, portés seulement à un plus haut degré de netteté dans la Mer des Crises. Nulle part on n'observera mieux la terrasse marginale, la veine médiane, la circonvallation extérieure, le redressement des bords, circonstances qui, toutes, tendent à faire considérer ces deux mers comme formées, aussi bien que les grands cirques, sur l'emplacement d'une intumescence.

» En résumé, les feuilles de ce septième fascicule nous paraissent devoir surtout mettre en lumière la distribution fréquente des orifices éruptifs sur les grandes cassures de l'écorce, et en particulier sur les lignes de rivage. Elles montrent de plus le parti considérable qui peut être tiré de l'étude des traînées au point de vue de la topographie, de l'état physique et de l'histoire de l'écorce lunaire. Cette étude nous a permis notamment de faire ressortir :

» L'existence, à une époque reculée, d'une atmosphère appréciable, ayant occasionné la diffusion des cendres sous forme de traînées;

» L'absence d'eau courante à la surface, confirmée par l'état de conservation de ces dépôts;

» L'ordre de succession de divers grands cataclysmes et celui de la consolidation des diverses parties de la surface;

» L'interprétation des recrudescences des traînées, comme le signe de petites différences d'altitude. »

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le débit, en temps de sécheresse, d'une source alimentée par une nappe d'eaux d'infiltration.* Note de M. **J. Boussinesq.**

« I. Lorsqu'un sol perméable, reposant sur un sous-sol imperméable, a ses couches inférieures imprégnées d'eau, mais ses couches supérieures soumises à la pression atmosphérique constante de l'air superposé à l'eau, et que, d'ailleurs, celle-ci, occupant les interstices des grains sablonneux ou terreux des couches inférieures, c'est-à-dire une certaine fraction μ de leur volume apparent donnée pour chaque endroit (x, y, z), se trouve animée, dans toute région un peu étendue, de lents mouvements *suivant une certaine direction générale,* susceptible de changer peu à peu avec le temps t, les interstices contigus assez bien alignés suivant cette direction générale pour permettre un écoulement appréciable, deviennent des *tubes de transpiration.* Quant à l'eau emmagasinée entre deux tubes de transpiration voisins, dans les interstices dont les ouvertures sont disposées suivant les directions perpendiculaires, et qui, à peu près immobile, complète en quelque sorte la paroi des tubes, elle a, dans le mouvement, le rôle capital de transmettre la pression d'un tube à l'autre et, par suite, de rendre solidaire dans tous l'écoulement.

» Or on sait que, le long des chemins perpendiculaires à cet écoulement, la pression est régie par la loi hydrostatique, non seulement là où le liquide est ainsi en repos entre deux tubes, mais, même, à la traversée des filets fluides de chaque tube. Abstraction faite d'anomalies locales se neutralisant en moyenne, cette pression p (que nous supposerons évaluée en hauteur de liquide), varie donc *hydrostatiquement* le long de tels chemins, dans toute l'étendue du liquide filtré par le sol. C'est dire que la *hauteur* φ *de charge,* somme, en chaque point (x, y, z), de p et de l'*altitude* $\mathfrak{b}$ du point

au-dessus d'un plan horizontal fixe de *repère*, y est constante. Donc, *l'écoulement général se fait, partout, normalement à la famille de surfaces qui a pour équation* $\varphi =$ const.

» II. Dès lors, les deux premières lois de Hagen-Poiseuille donnent, comme on sait, pour le volume liquide débité dans l'unité de temps par l'unité d'aire de ces surfaces, en sens inverse de leur normale dN tirée en allant vers les charges φ croissantes, le produit, $K\frac{d\varphi}{dN}$, d'un certain coefficient spécifique K, d'autant plus petit que la couche perméable est plus compacte, par le paramètre différentiel du premier ordre $\frac{d\varphi}{dN}$ de la charge φ. Par suite, à travers l'unité d'aire d'un élément plan de direction quelconque, dont la normale dn fait un angle donné γ avec dN, unité d'aire coupant les filets fluides qui traversent sa projection $\cos\gamma$ sur une surface contiguë $\varphi =$ const., le flux F de transpiration sera fourni par ces filets interceptés et aura la valeur $K\frac{d\varphi}{dN}\cos\gamma$.

» Faisons-y figurer, au lieu de l'espacement normal dN de deux surfaces voisines d'égale charge, son expression, $dn\cos\gamma$, en fonction de leur espacement, dn, estimé suivant la normale même à l'élément plan; et la formule générale des flux de transpiration, spécifiée ensuite pour les trois éléments plans *principaux* (ou perpendiculaires respectivement aux x, y, z), sera

$$(1)\qquad F = K\frac{d\varphi}{dn},\qquad F_x = K\frac{d\varphi}{dx},\qquad F_y = K\frac{d\varphi}{dy},\qquad F_z = K\frac{d\varphi}{dz}.$$

» III. Cela posé, n'attribuons que de petites pentes tant au sous-sol imperméable, qu'à la surface supérieure, libre, de la nappe d'eau infiltrée dans le sol perméable, nappe d'une épaisseur généralement faible, comparativement à ses dimensions horizontales. Comme, par suite de cette faible épaisseur, le courant aura une direction à peu près commune, sur chaque verticale, depuis le fond jusqu'à la surface, les filets fluides seront, partout, presque horizontaux comme ceux qui glissent sur le sous-sol, et les surfaces d'égale charge φ, auxquelles ils sont normaux, se confondront sensiblement avec des cylindres à génératrices verticales. La charge φ, en (x, y, z) et à l'époque t, différera donc très peu de ce qu'elle est, en même temps, au point *mouillé le plus haut* de la verticale menée par (x, y, z). Or, en ce point mouillé le plus haut, où p s'annule (abstraction faite de la pression atmosphérique constante), φ se réduit à l'altitude ζ. Nous y appellerons

celle-ci h : et ce sera l'ordonnée z de la surface libre; car nous prendrons pour plan des xy le plan horizontal de repère.

» Nous supposerons d'ailleurs homogène sur chaque verticale le sol perméable; de sorte que les deux coefficients spécifiques μ, K seront des fonctions (données) de x et de y seulement, ainsi que la profondeur H de la nappe au-dessous du plan fixe de repère.

» Découpons par la pensée, dans le sol perméable, un filet prismatique vertical, de section droite, rectangulaire, $d\sigma = dx\,dy$ sur le plan des xy : à l'époque t, sa longueur *mouillée* sera $H + h$; et il contiendra le volume liquide $\mu(H + h)\,d\sigma$. L'accroissement, $\mu \frac{dh}{dt} d\sigma\,dt$, de ce dernier durant l'instant dt, proviendra de l'excédent des flux entrés par deux de ses faces latérales sur les flux sortis par les deux autres, s'il n'y a eu durant l'instant dt, à la surface supérieure, ni affluence d'eau de pluie ou condensation de vapeurs, ni évaporation appréciable (vu la difficulté d'accès de l'air sec extérieur). Or, observons que les deux faces, $(H + h)\,dy$, $(H + h)\,dx$, contiguës à la première arête, (x, y), du filet prismatique, laissent sortir les flux $F_x(H + h)\,dy\,dt$, $F_y(H + h)\,dx\,dt$, où F_x, F_y peuvent être remplacés par leurs valeurs (1), avec $\varphi = h$; et que les deux faces opposées laissent entrer des flux de mêmes formes, mais accrus, respectivement, de leurs différentielles en x et en y. Il viendra donc, pour régir l'ordonnée h de la surface libre souterraine, fonction de x, y et t donnée *initialement* (ou pour $t = 0$), l'équation *indéfinie* du problème :

$$(2) \qquad \mu \frac{dh}{dt} = \frac{d}{dx}\left[K(H + h)\frac{dh}{dx}\right] + \frac{d}{dy}\left[K(H + h)\frac{dh}{dy}\right].$$

» IV. Il faut y joindre une condition *définie*, spéciale à chaque élément du contour de la projection σ de la nappe liquide sur le plan des xy.

» Une partie χ de ce contour sera dite *contour libre*. Nous admettrons que le sol perméable y soit enlevé totalement et, le lit imperméable de la nappe, coupé ou arasé *à un niveau uniforme*, un peu plus bas que la surface libre intérieure, de manière à constituer le *seuil d'écoulement* de la *source* dont on veut étudier les débits successifs; et nous choisirons justement le plan horizontal de ce seuil pour plan des xy ou de repère. En raison de la facilité qu'y trouve l'écoulement, par rapport à sa lenteur dans la couche perméable, un instant suffira pour y rendre insensibles, comparativement aux dénivellations h, non seulement l'épaisseur de la lame d'eau débitée, mais, même, les hauteurs h dans tout le voisinage,

jusqu'aux points de la nappe souterraine où deviennent modérées ses pentes de superficie et où, par suite, s'applique l'équation (2) établie dans l'hypothèse de vitesses presque horizontales. La condition spéciale au contour libre sera donc, à très peu près, $h = 0$.

» Nous appellerons χ_1 le reste du contour, où nous admettrons, pour fixer les idées, que le lit imperméable se relève brusquement et verticalement, assez pour rendre invariable sur le plan des xy cette partie χ_1 ou *contour paroi*, quelles qu'y soient les petites valeurs variables de h. Le fluide y circulant parallèlement au bord, le flux par unité d'aire, à travers tout élément plan vertical parallèle à χ_1, sera insensible, même si l'on prend cet élément plan un peu dans l'intérieur, là où s'applique l'équation (2). Et l'on aura, en résumé, si dn désigne une normale horizontale menée dans σ à $d\chi$ ou à $d\chi_1$, les deux conditions définies

$$(3)\quad (\text{sur le contour libre } \chi)\quad h = 0, \qquad (\text{sur le contour paroi } \chi_1)\quad \frac{dh}{dn} = 0.$$

» Quant au débit Q de la source, mesuré de même à travers une coupe verticale parallèle à χ et peu distante dans l'intérieur, il sera évidemment $K\frac{dh}{dn}(H+h)$ ou $K\frac{dh}{dn}H$, par unité de longueur du seuil, et vaudra en tout

$$(4)\qquad Q = \int_\chi KH\frac{dh}{dn}d\chi.$$

» V. Les équations (2) et (3) sont quelque peu abordables dans les deux cas extrêmes d'un seuil ou très haut, ou très bas, c'est-à-dire de dénivellations h soit négligeables par rapport aux profondeurs H de la nappe sous le seuil, soit, au contraire, très grandes en comparaison de ces profondeurs H.

» Le premier cas, qui se présente en temps de sécheresse, est de beaucoup le plus simple. Le binome $H + h$, dans (2), y est réductible à sa partie connue H; et le système (2), (3) d'équations, alors linéaire, est celui du problème classique du refroidissement d'une mince plaque plane, à bases σ imperméables, limitée par un contour ayant sa partie χ maintenue à la température zéro, mais le reste, χ_1, imperméable à la chaleur. L'expression de h s'y réduit rapidement à la solution simple *fondamentale* de Fourier, dont la forme est $CUe^{-\alpha t}$, avec C constante arbitraire dépendant de l'état initial et U, α quantités essentiellement positives, l'une, U, fonction de x et de y, l'autre, α, constante, exclusivement dépendantes toutes deux de la configuration géométrique du sous-sol et de la perméabilité du sol.

» Le débit Q de la source est, par suite, d'après (4), proportionnel à $Ce^{-\alpha t}$.

» Quand, par exemple, μ, K, H étant constants, le plan de la nappe se réduit, en outre, à une bande indéfinie, de largeur L, comprise entre deux bords, $x=0$, $x=L$, dont le premier est le contour libre χ et, le second, le contour paroi χ_1, avec circonstances initiales pareilles sur toute la longueur, la coordonnée x figure seule dans les équations. Alors on trouve immédiatement, pour la solution fondamentale et pour le débit $q = KH\left(\frac{dh}{dx}\right)_{x=0}$ par unité de longueur du seuil, les formules

$$(5)\quad U = \sin\frac{\pi x}{2L},\qquad \alpha = \frac{\pi^2 KH}{4\mu L^2},\qquad q = \frac{\pi KH}{2L}Ce^{-\alpha t} = \frac{\pi}{2}KH\frac{h_m}{L} = \frac{\pi}{2}KHI,$$

h_m désignant la dénivellation h maxima, celle ($Ce^{-\alpha t}$) qui se produit à la *ligne de faîte* $x = L$ de la bande, et, par suite, I désignant la *pente moyenne de superficie* de la nappe, quotient de h_m par la largeur L. Le débit de la source vaut donc $\frac{1}{2}\pi = 1^{\text{fois}},5708$ celui, KHI (par unité de longueur du seuil), qui se produirait si la pente de superficie avait, près du seuil, sa valeur moyenne générale I relative à toute la nappe et à l'époque considérée t. Quant au *coefficient de tarissement*, α, il est, d'après la deuxième formule (5), proportionnel à la profondeur H de la nappe et inverse du carré de sa largeur L.

» VI. Supposons qu'une chute de pluie, uniforme sur tout le bassin, soit venue, un certain temps $t-\theta$ avant l'époque actuelle t, alors que le terme principal ou asymptotique de h était $CUe^{-\alpha\theta}$, ajouter presque instantanément à toutes les ordonnées h un petit accroissement commun η. Prenant l'état d'alors, $CUe^{-\alpha\theta}+\ldots+\eta$, comme nouvel état initial h_0, nous aurons, pour expression asymptotique de h aux époques ultérieures, le produit de $Ue^{-\alpha(t-\theta)}$ par la nouvelle valeur, C', de la constante arbitraire. Or, une méthode d'élimination due à Fourier, bien connue, montre que C' sera le quotient, par le carré moyen de U sur toute l'aire σ, de la valeur moyenne du produit Uh_0 sur la même aire, et que ce quotient vaudra, ici, $Ce^{-\alpha\theta}+\iota\eta$, si ι désigne le rapport de la valeur moyenne de U à celle de U^2 (soit, par exemple, $\frac{4}{\pi}$ dans le cas simple ci-dessus d'une bande indéfinie). Les valeurs ultérieures asymptotiques de h seront donc, pour t assez grand, $(C+\iota\eta e^{\alpha\theta})Ue^{-\alpha t}$.

» Il est clair que d'autres accroissements uniformes analogues η', η'', ...,

survenus à des époques θ', θ'', ... postérieures à θ, ajouteront, de même, au coefficient de l'expression asymptotique ultérieure de h, de nouveaux termes $\iota\eta' e^{\alpha\theta'}$, $\iota\eta'' e^{\alpha\theta''}$,...; en sorte que l'on aura pour calculer les valeurs asymptotiques définitives de h, portant la trace de toutes les petites pluies venues de loin en loin alimenter la nappe, la formule

$$(6) \qquad h = \mathrm{U}\left[\mathrm{C}e^{-\alpha t} + \iota\Sigma\eta e^{-\alpha(t-\theta)}\right].$$

» Et le débit Q de la source, d'abord proportionnel à $\mathrm{C}e^{-\alpha t}$, le sera désormais à la somme

$$(7) \qquad \mathrm{C}e^{-\alpha t} + \iota\eta e^{-\alpha(t-\theta)} + \iota\eta' e^{-\alpha(t-\theta')} + \iota\eta'' e^{-\alpha(t-\theta'')} + \ldots.$$

» A mesure que t grandit, le terme correspondant à chacune des pluies successives s'évanouit peu à peu, comparativement à ceux qu'introduisent les pluies récentes, pourvu toutefois que celles-ci ne soient pas évaporées avant d'avoir atteint la nappe souterraine. C'est ce qui, *dans la saison d'été,* leur arrive le plus souvent.

» VII. A une seconde approximation, il y aurait lieu de tenir compte de la réduction, que j'appellerai ζ, éprouvée par la pression p et par la charge φ, dans la nappe, à raison de la *tension superficielle* de l'eau sur chacun des innombrables ménisques capillaires constituant la surface libre souterraine, réduction uniforme et invariable, dans le cas d'un sol homogène, pour le moins autant que l'est, aux profondeurs supposées, la température elle-même, et fonction déterminée de x et de y, au même degré d'approximation, dans un sol ayant sa structure variable d'une verticale à l'autre. On aurait donc, non plus $\varphi = h$, mais $\varphi = h - \zeta$; et il conviendrait de prendre φ, au lieu de h, comme inconnue, ce qui laisserait subsister entièrement, en φ, la forme de l'équation indéfinie (2), sauf la substitution, à la fonction donnée H, de la fonction analogue $\mathrm{H} + \zeta$.

» Il est visible que la relation spéciale au contour-paroi χ_1 resterait aussi la même ou serait $\frac{d\varphi}{dn} = 0$. Mais la condition relative au contour libre χ serait généralement rendue plus complexe par l'intervention de l'action capillaire aux surfaces libres y existant. Il semble toutefois possible de supprimer cette intervention au moyen d'un certain dispositif d'orifice, savoir, en prolongeant vers le haut le sous-sol au-dessus du seuil, à part une fente horizontale allongée, de faible hauteur, mais non capillaire. Alors, la pression p intérieure se trouvant sensiblement nulle à l'orifice ou plus forte de ζ que sous la surface libre souterraine, l'écoulement sur le seuil exigera une

altitude de celle-ci, dans le voisinage, excédant de ζ l'altitude du seuil; et la condition relative au contour libre χ, ou concernant les parties, contiguës à χ, de la nappe d'eau infiltrée, sera sensiblement $h=\zeta$, c'est-à-dire $\varphi=0$.

» Rien ne sera donc changé à la forme des équations du problème, ni, par suite, à la solution, sauf toujours la substitution, partout, de $H+\zeta$ à H, jusque dans la hauteur de la section fluide intérieure, verticale et parallèle à χ, fournissant le débit Q de la nappe. »

PHYSIQUE. — *Sur une propriété des rayons α du radium.* Note de M. **Henri Becquerel.**

« On sait que le rayonnement du radium se compose de trois groupes de radiations : on y distingue des rayons analogues aux rayons X (rayons γ) ; des rayons identiques aux rayons cathodiques (rayons β), et des rayons très peu pénétrants (rayons α) dont M. Rutherford a observé la faible déviabilité magnétique inverse de celle des rayons β ; cette propriété permet de les assimiler aux rayons-canaux, transportant des charges électriques positives ; ces rayons sont également émis par le polonium et par le thorium.

» En recevant sur une plaque photographique un faisceau de rayons α dévié par un champ magnétique, j'ai montré récemment [1] que ce faisceau était homogène, c'est-à-dire qu'il était constitué par des rayons possédant tous la même déviabilité magnétique.

» L'une des dispositions expérimentales consiste à placer dans un champ magnétique une source radioactive linéaire, formée par quelques grains d'un sel de radium rassemblés dans une rainure pratiquée dans un petit bloc de plomb ; on la recouvre d'une très mince feuille d'aluminium pour arrêter la lumière émise ; au-dessus de la source et parallèlement à celle-ci, à une distance a, on établit une fente fine, et enfin, au-dessus de la fente, à une distance b, on place une plaque photographique horizontale. L'ensemble est orienté parallèlement au champ. Si le champ est assez intense les rayons β n'atteignent pas la plaque ; si la pose ne dépasse pas quelques heures, on évite une impression appréciable par les rayons γ ; enfin, si l'on renverse le sens du champ au milieu de la pose, on observe une impression

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 20 janvier 1903, p. 199.

formée de deux traits fins parallèles, ne présentant pas de dispersion sensible, et permettant avec la source et la fente de repérer trois points de la trajectoire des rayons.

» On peut opérer autrement et placer au-dessus de la fente une plaque photographique oblique, inclinée sur le plan de la fente d'un angle φ, et normale au plan qui passe par la fente et par la source. L'impression obtenue par le renversement du champ se compose alors de deux traces courbes se rejoignant au point de contact de la plaque et de la fente. En relevant sur la plaque l'écartement 2δ des deux traces à une distance d du bord, on a l'écartement du faisceau à une distance $b = d \sin\varphi$ de la fente, et la connaissance des trois valeurs, a, b, δ, permet comme avec le dispositif précédent d'avoir trois points de la trajectoire. On a en outre l'avantage de pouvoir relever sur la même épreuve un grand nombre de valeurs différentes de b et de δ qui correspondent à des distances différentes entre la fente et les points de la plaque où l'on recueille l'impression.

» Si l'on étudie dans ces conditions les rayons cathodiques β, on sait que, conformément aux conclusions de la théorie balistique, les trajectoires normales au champ magnétique sont, pour chaque rayon simple, des circonférences de cercle.

» Il était naturel de penser qu'il en était de même pour les rayons α; dans un champ magnétique d'intensité H, une masse réelle ou fictive m, transportant une charge électrique e, devrait décrire une trajectoire circulaire de rayon R, avec une vitesse v, et la théorie indique, entre ces diverses quantités, la relation

$$\mathrm{RH} = \frac{m}{e} v.$$

» La grandeur du produit RH caractérise une nature déterminée de radiations, et l'on pouvait penser que ce produit avait une valeur unique pour les rayons α.

» L'expérience a montré qu'il n'en était pas ainsi.

» M. Rutherford, dans sa première publication (¹), avait donné une valeur du produit $\mathrm{RH} = 3{,}9.10^5$, et en estimant la déviabilité dans un champ électrique, il avait évalué les grandeurs $v = 2{,}5.10^9$ et $\frac{e}{m} = 6.10^3$. Mes premières mesures avaient donné pour $\mathrm{RH}.10^{-5}$ des valeurs variables entre 2,9 et 1,9. En présence de cette divergence, qui devait être attribuée

(¹) *Physikalische Zeitschrift*, n° 8, 15 janvier 1903, p. 235.

en partie au défaut d'homogénéité du champ magnétique très intense que j'employais, j'ai repris de nouvelles mesures dans des champs magnétiques dont l'uniformité fut contrôlée avec le plus grand soin, mais dont l'intensité ne pouvait alors atteindre celle de mes premières déterminations.

» Les diverses mesures effectuées dans des champs uniformes ont fait voir que le produit RH était différent dans diverses séries, également précises, et qu'il augmentait avec la distance de la plaque photographique à la source. Voici les résultats de quelques mesures [l'indication (p) correspond au dispositif avec plaque photographique parallèle à la fente, et l'indication (o), au dispositif avec plaque photographique oblique] :

Désignation des plaques.	a.	b.	$a+b$.	H.	R.	RH . 10^{-5}.
	c	c			c	
A- 5-5-03 (o).....	1,12	0,4662	1,586	11091	22,79	2,52
A- 4-6-03 (p).....	1,12	0,8350	1,955	11891	25,48	2,82
A- 9-6-03 (o).....	{ 2,04	0,2949	2,335	11745	28,17	3,31
	{ 2,04	0,3932	2,433	11745	28,09	3,30
A-16-6-03 (p).....	2,04	0,8200	2,860	8142	38,88	3,16
C-16-6-03 (p).....	2,04	0,8200	2,860	11736	27,82	3,26

» Ces résultats mettent en évidence la variation du produit RH et l'accroissement de ce produit quand a augmente.

» Afin d'éliminer l'influence de causes diverses pouvant intervenir d'une série à une autre, j'ai fait des mesures particulièrement soignées sur une épreuve obtenue dans un champ uniforme avec le dispositif oblique.

Plaque A-18-6-03 (o).

H = 9955; $a = 2^c,04$; $b = d \times 0,983$; $1^{\text{tour de vis}} = 0^{\text{mm}},30988$.

			Déviation 2δ				
			en tours de vis		en centimètres		
d.	b.	$a+b$.	observée.	d'après la courbe.	d'après la courbe.	R.	RH . 10^{-5}.
mm	c	c			c	c	
1	0,0983	2,1383	0,240	0,232	0,00719	29,25	2,91
2	0,1966	2,2366	0,484	0,484	0,01489	29,55	2,94
3	0,2949	2,3349	0,760	0,740	0,02293	30,05	2,99
4	0,3932	2,4232	1,060	1,020	0,03160	30,29	3,01
5	0,4915	2,5215	1,240	1,300	0,04028	30,77	3,06
6	0,5898	2,6298	1,660	1,605	0,04973	31,21	3,11
7	0,6881	2,7281	1,900	1,910	0,05928	31,69	3,15
9	0,8847	2,9247	2,545	2,545	0,07864	32,84	3,27
11	1,0813	3,1213	3,180	3,180	0,09854	34,29	3,41

» Le nombre 3,9 trouvé par M. Rutherford pour une longueur de trajectoire de 5^c,1 et pour un champ de 8400 unités concorde avec les déterminations précédentes.

» Ainsi on peut conclure de ces expériences que, dans un champ magnétique uniforme, le rayon de courbure de la trajectoire des rayons α déviés par le champ, va en augmentant avec la longueur de la trajectoire.

» Il semble que l'on doive attribuer cette perturbation à la présence de l'air. Si l'air modifie les radiations qui le traversent, l'effet que nous venons de signaler ne doit pas s'observer en opérant dans le vide.

» L'expérience est difficile à réaliser dans le vide avec un champ suffisamment intense; cependant M. Th. Des Coudres (1) est parvenu à mesurer dans le vide une déviation magnétique et une déviation électrostatique. Avec un champ magnétique de 2000 unités, et pour une distance de 8^{cm} qui ne saurait être parcourue dans l'air, la valeur de RH a été trouvée égale à $2,56.10^5$; ce nombre, relativement petit pour la distance de la source à l'écran, est égal à celui que l'on trouve dans l'air pour des longueurs de trajectoires six à huit fois moindres. D'après les expériences de M. Des Coudres, dans le vide, le rapport $\frac{e}{m}$ aurait la valeur $6,4.10^3$, voisine de celle qu'a donnée M. Rutherford, et la vitesse serait $1,65.10^9$.

» La comparaison de cette valeur du produit RH avec celles des Tableaux précédents fait ressortir l'influence de l'air sur la trajectoire des rayons α.

» Pour établir la nature de cette influence il serait nécessaire de mesurer la déviation dans un champ électrique, dans l'air, afin de pouvoir calculer les diverses valeurs de $\frac{m}{e}$ et de v le long de la trajectoire, et de voir comment varient ces facteurs.

» Si les nombres donnés par M. Rutherford avaient une précison suffisante, on devrait, en les comparant aux résultats de M. Des Coudres, en conclure que $\frac{m}{e}$ est constant et que la vitesse va en augmentant. Il paraît difficile d'admettre *a priori* une augmentation de la vitesse sans que m et e subissent des variations.

» On peut au contraire envisager les hypothèses d'une augmentation de la masse m, ou d'une diminution de la charge e.

---

(1) *Physikalische Zeitschrift*, n° 17, 1er juin 1903, p. 483.

» On a, entre les variations de RH, de m et de e, la relation

$$\frac{d(\mathrm{RH})}{\mathrm{RH}} = \frac{dm}{m} + \frac{dv}{v} - \frac{de}{e}.$$

» Supposons d'abord que m soit une masse matérielle. Celle-ci pourrait augmenter en recueillant sur son passage les ions de l'air. La force vive peut rester constante ou diminuer; supposons-la constante : on aura

$$\frac{dm}{m} + 2\frac{dv}{v} = 0,$$

et l'on voit que, si e ne varie pas, la variation de RH aura le signe de la variation de m. L'augmentation du rayon de courbure peut donc s'expliquer par une augmentation de la masse. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les valeurs obtenues pour le rapport $\frac{m}{e}$, valeurs qui sont de l'ordre de grandeur du rapport de la masse des ions électrolytiques aux charges électriques qu'ils transportent.

» Dans les rayons α, la masse m est positive; elle ne peut attirer que les ions négatifs de l'air, et, par suite, la charge e doit diminuer. Une partie au moins de l'effet qui produit une augmentation du rayon de courbure de la trajectoire serait imputable à une diminution de la charge.

» D'autre part, si l'on admet avec M. Kaufmann que la masse m est une grandeur purement électromagnétique, fonction de v et de e, on peut, sans faire intervenir des masses matérielles, supposer que la charge positive e attire les électrons négatifs de l'air, et qu'elle diminue le long de la trajectoire. On exprime le même fait en disant que la charge se dissipe progressivement dans l'air rendu conducteur par le passage des rayons α.

» Les rayons cathodiques ne paraissent pas présenter cette propriété, du moins au même degré. Peut-être celle-ci est-elle corrélative de la vitesse moindre des rayons α, et de la mobilité des ions négatifs, plus grande que celle des ions positifs.

» Cette propriété doit encore être rapprochée des autres particularités qui caractérisent les rayons α. On sait que M. et Mme Curie ont observé [1] que les radiations α du radium et du polonium sont absorbées par une épaisseur d'air de quelques centimètres et qu'elles deviennent de moins en

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXX, 8 janvier 1900, p. 76.

moins pénétrantes à mesure qu'elles traversent des épaisseurs croissantes d'aluminium ou d'air, loi d'absorption qui est contraire à celle que l'on observe pour les radiations non homogènes, et qui peut être attribuée à une transformation progressive de la radiation. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux.* Note de M. **Henri Moissan**.

« Lorsque l'on fait arriver un courant de gaz acétylène sur de l'hydrure de potassium maintenu à la température de 100°, on constate facilement qu'une réaction bien nette se produit. L'hydrure, de blanc qu'il était, prend une couleur chamois et parfois, si la réaction se produit dans un courant de gaz rapide, une petite quantité de carbone peut être mise en liberté. Si l'on recueille le gaz acétylène qui a passé ou qui a séjourné sur cet hydrure, on peut établir avec facilité qu'il contient de l'hydrogène en le traitant par une solution de sous-chlorure de cuivre ammoniacal. Après séparation de l'acétylène, le gaz restant brûle avec une flamme incolore, et sa combustion par l'oxygène, dans l'eudiomètre, indique qu'il est formé d'hydrogène pur.

» L'état physique de l'hydrure exerce une certaine influence sur cette réaction. Il faut avoir soin de préparer ce composé sous forme d'une neige blanche produite par un feutrage de petits cristaux.

» Même dans ces conditions, la réaction n'est pas complète, si l'on se contente de laisser l'acétylène au contact de l'hydrure pendant quelques instants. Nous avons alors disposé le tube à hydrure dans un manchon de métal traversé par un courant de vapeur d'eau pour maintenir l'appareil à une température constante de 100°. Puis au moyen d'un flacon renfermant le gaz acétylène sec, sous une pression que l'on pouvait faire varier à volonté, nous avons fait séjourner un volume déterminé d'acétylène au contact de l'hydrure.

» On obtient ainsi une transformation complète de l'hydrure, après plusieurs heures, avec dégagement d'hydrogène.

» Si l'on examine la substance restée dans le tube, après la réaction qui met de l'hydrogène en liberté, elle nous présente les caractères suivants : le composé est très hygroscopique; il possède des propriétés réductrices

très énergiques; il se décompose au contact de l'eau froide en donnant de l'acétylène; enfin, chauffé dans le vide, il dégage du gaz acétylène en laissant comme résidu du carbure de potassium.

» Il s'est donc formé dans cette réaction un acétylure acétylénique de potassium dont l'existence a été indiquée antérieurement par M. Berthelot (¹) et que nous avons préparé à l'état de pureté par l'action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums (²).

» Pour établir l'égalité qui représente cette réaction chimique, nous avons chauffé pendant 7 heures, à la température de 100°, une quantité déterminée d'hydrure de potassium dans une atmosphère limitée d'acétylène. Nous avons recueilli 27^{cm^3} d'hydrogène (le volume étant ramené à 0° et à 760^{mm}). Après avoir fait le vide dans notre appareil, nous avons décomposé lentement par un excès de vapeur d'eau, le composé obtenu, et nous avons recueilli un volume de gaz acétylène pur de $25^{cm^3},5$.

» La réaction était donc complète; il ne restait pas d'hydrure qui, par décomposition en présence de l'eau, nous aurait donné de l'hydrogène.

» Le volume d'acétylène produit étant à peu de chose près égal au volume d'hydrogène recueilli, la réaction peut s'exprimer par l'égalité suivante :

$$2C^2H^2 + 2KH = C^2K^2, C^2H^2 + 2H^2.$$

» Dans une autre expérience, nous avons fait réagir le gaz acétylène à 100° sur l'hydrure de potassium et nous avons recueilli $27^{cm^3},5$ d'hydrogène. La décomposition du produit de l'expérience nous a donné $28^{cm^3},5$ d'acétylène, ce qui vérifie bien la formule précédente.

» Une troisième expérience, d'une durée de 1 heure et demie, arrêtée avant la transformation complète de l'hydrure, nous a donné $22^{cm^3},2$ d'hydrogène et le mélange restant dans le tube a dégagé par la vapeur d'eau $22^{cm^3},1$ d'acétylène.

» Nous avons poursuivi ces recherches avec d'autres hydrures, et, parmi les nombreuses expériences que nous avons exécutées sur ce sujet, nous citerons les suivantes : de l'hydrure du rubidium chauffé pendant 6 heures à 100°, dans une atmosphère d'acétylène, a donné 13^{cm^3} d'hydrogène et

---

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. IX, 1886, p. 385.

(²) H. MOISSAN, *Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 911).

l'acétylure acétylénique décomposé par l'eau nous a fourni 12^{cm^3},6 d'acétylène. Dans cette expérience, le titrage alcalimétrique du métal en solution a pu être exécuté; il correspondait à 0^g,051, ce qui aurait donné avec l'eau 13^{cm^3},3 d'hydrogène.

» Cette expérience vérifie bien la formule C^2R^2, C^2H^2 de l'acétylure acétylénique de rubidium dont nous avons indiqué l'existence et les propriétés dans un travail précédent (¹).

» Une autre expérience a été faite avec l'hydrure de cœsium. Nous avons chauffé pendant 5 heures, toujours à la température de 100°, de l'hydrure de cœsium dans du gaz acétylène, et nous avons recueilli 31^{cm^3} d'hydrogène, tandis que l'acétylure acétylénique $C^2Cœ^2C^2H^2$ nous fournissait au contact de l'eau 30^{cm^3} de gaz acétylène. La réaction de l'acétylène sur l'hydrure de cœsium se fait avec une grande facilité; elle est rapidement complète.

» L'hydrure de sodium se prête moins bien que les précédents à cette décomposition.

» La réaction cependant est identique. A la température de 100°, il y a encore mise en liberté d'hydrogène et formation d'acétylure acétylénique, mais la réaction est incomplète dans des expériences qui, cependant, ont duré 14 heures. Il reste dans l'appareil un mélange d'acétylure et d'hydrure.

» L'hydrure de calcium (²) chauffé 5 heures à la température de 100°, dans une atmosphère de gaz acétylène, nous a fourni de même un dégagement d'hydrogène pur et nous avons pu constater la formation d'un acétylure acétylénique de calcium qui, par dissociation, nous a donné du carbure de calcium.

» Nous rappellerons que, dans des expériences précédentes, nous avons donné les principales propriétés de ces différents acétylures acétyléniques.

» De l'ensemble de ces expériences, nous pouvons conclure qu'à la température de 100° les hydrures alcalins et alcalino-terreux réagissent sur le gaz acétylène en produisant des acétylures acétyléniques avec mise en liberté d'hydrogène. Cette réaction est importante parce qu'elle nous permet de passer, avec facilité et à basse température, des hydrures aux car-

---

(¹) H. Moissan, *Préparation des acétylures acétyléniques de cœsium et de rubidium* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1218).

(²) H. Moissan, *Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium* (*Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 29).

bures; il suffit, en effet, de chauffer dans le vide l'acétylure acétylénique comme nous l'avons démontré précédemment, pour lui enlever, par dissociation, le groupement acétylène et obtenir le carbure correspondant.

» Cette réaction nous conduit donc, en somme, à un nouveau procédé de préparation des carbures alcalins et alcalino-terreux.

» A cette même température de 100°, l'éthylène et le méthane ne réagissent pas sur les différents hydrures alcalins. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules. Dérivés du camphre.* Note de MM. **A. Haller** et **J. Minguin**.

« De nombreuses recherches effectuées par divers auteurs et par nous mêmes sur des corps plus ou moins complexes renfermant la fonction cétonique ont montré que la substitution de radicaux négatifs à l'hydrogène du groupement hydrocarboné avoisinant le radical fonctionnel CO, conférait à la nouvelle molécule la tendance, l'aptitude à subir, dans certaines conditions, la transformation *énolique*. Ce changement ne peut toutefois se réaliser que si le groupement modifié renferme encore un atome d'hydrogène.

» Pour fixer nos idées, nous allons citer quelques exemples puisés dans nos propres recherches. Les éthers acylcyanacétiques et camphocarboniques, le camphre cyané dérivent des éthers acylacétiques et camphre qui, dans leurs *principales* réactions, se comportent comme des cétones simples (camphre) ou à fonctions mixtes (éthers acylacétiques):

$$\overset{+}{R}.CO.CH^2.CO^2R', \qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. .$$

» Nos recherches antérieures ([1]) et celles récentes de M. Schmidt ([2]), ont montré que les combinaisons argentiques de ces éthers acylcyanés fournissent par double décomposition des éthers énoliques. Ces derniers composés, ainsi que les sels qui leur ont donné naissance, ne peuvent donc

---

([1]) A. Haller et G. Blanc, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1591.

([2]) Schmidt, *Ibid.*, t. CXXXVI, p. 689.

être représentés que par les formules suivantes :

$$R.COR' = C\begin{cases}CN \\ CO^2R''\end{cases}, \qquad RCOAg = C\begin{cases}CN \\ CO^2R''\end{cases}.$$

» Nous avons, d'autre part, fait voir, il y a quelques années [1], et tout récemment encore [2], que le camphre cyané est susceptible de fournir tout à la fois des éthers énoliques O et des dérivés substitués C, quand on le traite par des iodures alcooliques en présence de solutions alcalines dans l'alcool ou d'alcoolates de sodium. Ces corps ont respectivement pour formules :

$$C^8H^{14}\begin{cases}C - CN \\ \parallel \\ COR\end{cases} \qquad C^8H^{14}\begin{cases}C\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown CN.\end{matrix} \\ | \\ CO\end{cases}$$

Éthers énoliques O du camphre cyané. — Alcoylcyanocamphres C.

» Ils se distinguent nettement les uns des autres par un ensemble de réactions chimiques qui justifient cette manière de les représenter.

» Dans toutes ces molécules, on ne peut concevoir l'énolisation qu'à la condition d'admettre une double liaison entre le groupement énolique et l'atome de carbone voisin qui a contribué à sa formation. Or, nous avons montré [3] que le pouvoir rotatoire des éthers énoliques du camphre cyané était supérieur à celui de leurs isomères C, et, par analogie avec nos résultats trouvés avec les combinaisons du camphre [4] et la méthylhexanone [5] avec les aldéhydes, nous sommes portés à attribuer, provisoirement, cette exaltation du pouvoir rotatoire à la présence de cette double liaison fixée sur les noyaux du camphre et de la méthylhexanone qui renferment le carbone asymétrique.

» Cette cause d'exagération du pouvoir rotatoire étant provisoirement admise, nous avons cherché, au moyen de mesures polarimétriques : 1° S'il n'était pas possible de saisir la formation progressive, au sein des divers dissolvants, des formes énoliques du camphre cyané, de l'acide campho-

---

(1) A. Haller et J. Minguin, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 290.
(2) A. Haller, *Ibid.*, t. CXXXVI, p. 789.
(3) A. Haller, *Ibid.*, t. CXXXVI, p. 789.
(4) A. Haller et P. Th. Muller, *Ibid.*, t. CXVIII, p. 1370.
(5) A. Haller, *Ibid.*, t. CXXXVI, p. 1222.

carbonique et de leurs dérivés; 2° A nous rendre compte quels étaient les dissolvants les mieux appropriés pour provoquer l'énolisation de ces corps.

» *Camphre cyané.* — Les premières mesures avec le camphre cyané ont été faites avec des solutions renfermant 1g,0315 de camphre cyané par 25cm³ de dissolvant. Rappelons que les déterminations au sein de l'alcool doivent être faites aussi rapidement que possible, le camphre cyané s'y décomposant à la longue.

Dissolvants.	Valeur de α_D.	Dissolvants.	Valeur de α_D.
Benzène exempt de thiophène.	0°	Iodure de méthyle.	+37°,3
Toluène [1]	+ 4,03	Iodure de propyle	+36,3
Paraxylène [1]	+ 3,03	Acide formique	+42,4
Alcool éthylique	+12,16	Acide acétique	+45,4
Cyanure de méthyle [2]	+27,92	Acide isobutyrique	+48,4
Cyanure d'éthyle [2]	+28,58		

» Une seconde série de mesures a été effectuée avec des dissolutions d'alcoolate de sodium dont la teneur en sodium variait de 0,03 à 0,06 et 0,12 de Na pour les mêmes quantités de camphre cyané. Les pouvoirs rotatoires α_D observés ont varié de

$$+68°,5 \quad \text{à} \quad +88°,8 \quad \text{et} \quad \text{à} \quad +132°,4.$$

» Nous avons enfin fait des déterminations sur des solutions de camphre cyané (0g,2 par 25cm³) dans de la soude dont le titre variait de 7g,41 à 29g,67 par litre, et avons observé que, dans ces conditions, on obtenait toujours le même pouvoir rotatoire

$$\alpha_D = +162°,15.$$

» Ces résultats montrent que, dans la benzine et ses homologues qui ne sont pas des liquides ionisants, le pouvoir rotatoire est à peu près nul, tandis que dans les autres solvants, et en particulier dans les liquides alcalins, qui sont des ionisants par excellence, ce pouvoir rotatoire est très élevé.

» *Acide et éthers camphocarboniques.* — Pour l'acide camphocarbonique, les mesures ont été faites avec des solutions renfermant 0,38 d'acide camphocarbonique. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Dissolvants.	α_D.	Dissolvants.	α_D.
Benzène	+18°	Iodure d'éthyle	73°,3
Alcool éthylique	60	Eau	73,3
Cyanure de méthyle	62,5	Soude caustique	87,5

Ici encore les liquides ionisants exercent une action manifeste sur le pouvoir rotatoire.

---

(1) De légères traces d'impureté dans les carbures benzéniques modifient considérablement les résultats et ont pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire.

(2) Vu le peu de solubilité du camphre cyané dans ces nitriles, on a dû faire des liqueurs renfermant : la première, 0g,657, et, la seconde, 0g,655 par 25cm³.

» *Éthers camphocarboniques :*

	Benzine.	Alcool.
Camphocarbonate de méthyle ($1^g,2$ dans 25^{cm^3}).........	$+21°,12$	$57°,3$
» de propyle ($0^g,8$ dans 25^{cm^3}).........	$+23°,4$	$55°,7$
» d'isobutyle ($1^g,628$ dans 25^{cm^3})......	»	$57°,4$

» Si nous prenons les pouvoirs rotatoires de ces mêmes éthers dans des solutions benzéniques additionnées de sodium, nous constatons une augmentation considérable dans la déviation. Comme l'a montré M. Brühl ([1]), certains de ces éthers donnent, avec du sodium, des combinaisons qui sont parfaitement solubles dans le benzène. Le savant allemand, en se basant sur des considérations d'ordre chimique, attribue à ces composés sodiques une fonction énolique.

» Nos déterminations corroborent les vues de M. Brühl.

Camphocarbonate de méthyle (2^g dans 25^{cm^3} de $C^6H^6 + 0^g,22$ de Na)...	$\alpha_D = +121°,5$
» de propyle (2^g dans 25^{cm^3} de $C^6H^6 + 0^g,19$ de Na)...	$\alpha_D = +142°,6$
» d'isobutyle ($1^g,282$ dans 25^{cm^3} de $C^6H^6 + 0^g,15$ de Na).	$\alpha_D = +138°,4$

» Toutes les molécules que nous venons d'envisager possèdent dans le complexe $\left\langle \begin{array}{l} CH\bar{R} \\ | \\ CO \end{array} \right.$ un hydrogène labile, de telle sorte que ce complexe devient passagèrement et grâce au dissolvant, $\left\langle \begin{array}{l} C\bar{R} \\ \| \\ COH \end{array} \right.$, c'est-à-dire qu'il possède une double liaison.

Si maintenant nous prenons des molécules à complexe $\left\langle \begin{array}{l} C \begin{array}{l} / \overset{+}{R}' \\ - \bar{R} \end{array} \\ | \\ CO \end{array} \right.$ ou $\left\langle \begin{array}{l} C - \bar{R} \\ \| \\ COR' \end{array} \right.$ et qu'on en prenne le pouvoir rotatoire, on peut se rendre compte que ce pouvoir est loin de subir des variations aussi considérables avec les divers dissolvants que celui des molécules étudiées plus haut.

	Benzène.	Alcool.	Acide acétique.	Iodure de méthyle.	Alcool sodé.
Méthylcyanocamphre (forme cétonique)..	$\alpha_D = +93°,7$	$+93°,7$	$+93°,7$	$+95°,7$	
» (forme énolique)..	$\alpha_D = +146$	$+156,2$	$+177$	$+165,6$	$+154°$
Propylcyanocamphre (forme énolique)...	$\alpha_D = +94,12$	$+100$	$+103,12$		
Allylcamphocarbonate de méthyle.......	$\alpha_D = +33,25$	$+56,88$	$+56,88$		$+56,88$

» Le benzène possède toujours une action déprimante sur le pouvoir de

---

([1]) Brühl, *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXV, p. 4038.

certains de ces composés; mais, nous le répétons, les différences sont loin d'être aussi marquées qu'avec les molécules qui possèdent le complexe $\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{CH}-\overline{\mathrm{R}} \\ | \\ \mathrm{CO}\end{array}\right.$.

» Nous ne saurions assez le répéter, ces mesures ne donnent que des indications sur le sens des phénomènes observés et ne sauraient avoir une valeur absolue, car il convient d'étudier pour chaque corps en particulier, les variations qu'éprouve le pouvoir rotatoire, non seulement avec les divers dissolvants, mais encore avec des concentrations et à des températures différentes.

» Nous avons l'intention de continuer cette étude et d'étendre nos recherches sur des molécules appartenant soit à la série du camphre, soit à d'autres séries renfermant des carbones asymétriques. »

MÉDECINE. — *Le Nagana, le Surra et le Caderas constituent trois entités morbides distinctes.* Note de MM. **A. Laveran** et **F. Mesnil.**

« Dans une Note antérieure (1) nous avons montré que le Nagana ou maladie de la tsétsé et le Caderas étaient des entités morbides bien distinctes; nous avons réussi depuis lors à nous procurer des animaux infectés de Surra et nous avons pu comparer les Trypanosomes du Surra, au point de vue morphologique et au point de vue de leur action pathogène, aux Trypanosomes du Nagana et à ceux du Caderas. La question d'identité ou de non-identité de ces maladies étant encore indécise, cette étude comparative présentait un grand intérêt.

» Le Nagana règne en Afrique, le Surra règne aux Indes, et le Caderas dans l'Amérique du Sud; par suite, les observateurs qui ont étudié sur place ces épizooties, n'ont pas pu les comparer, ni étudier l'action de chacun des parasites sur les animaux ayant acquis l'immunité pour les autres Trypanosomes. Nous avons réussi à nous procurer, à Paris, des animaux infectés par chacune des trois maladies et c'est grâce à cela que nous avons pu résoudre des questions encore indécises.

» Le virus du Nagana qui a servi à nos expériences était originaire du Zoulouland (2).

---

(1) A. Laveran et F. Mesnil, *Comptes rendus*, 17 novembre 1902.

(2) A. Laveran et F. Mesnil, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, 1902.

» Le virus du Caderas provenait de l'Amérique du Sud et nous avait été fourni très obligeamment par MM. Elmassian et Lignières.

» Le virus du Surra nous a été envoyé de Maurice; ceci demande quelques explications.

» A la fin de l'année 1901 une épizootie due à des Trypanosomes a envahi l'île Maurice et a pris rapidement une grande extension, dépeuplant les écuries et les étables. Sur les chevaux et les mulets la mortalité a été de 100 pour 100; pour les Bovidés elle n'a dépassé 20 à 25 pour 100 que lorsque les animaux étaient surmenés.

» Plusieurs observateurs des plus compétents s'accordent à dire que la maladie a été importée de l'Inde. L'île Maurice s'approvisionne d'ordinaire de bestiaux à Madagascar; pendant la guerre du Transvaal, ce marché se trouva virtuellement fermé par la concurrence des autorités militaires anglaises et les commerçants de Maurice trouvèrent avantage à faire venir des bestiaux de l'Inde, c'est-à-dire d'une région où le Surra est endémique. Cette origine permettait déjà de conclure qu'il s'agissait vraisemblablement du Surra et non du Nagana ([1]).

» L'examen des préparations du sang des animaux malades confirmait cette opinion; le Trypanosome du Surra ou *Tr. Evansi*, se distingue, en effet, par quelques caractères, secondaires il est vrai, du Trypanosome du Nagana, ou *Tr. Brucei*.

» *Tr. Brucei* est plus court, plus ramassé que *Tr. Evansi;* dans le sang frais, ses mouvements ont moins d'étendue, il ne se meut guère que sur place. Après fixation du sang et coloration, on constate que l'extrémité postérieure est plus effilée, en général, chez *Tr. Evansi* que chez *Tr. Brucei,* et que la partie libre du flagelle est plus longue chez le premier de ces hématozoaires que chez le second. Le protoplasma de *Tr. Brucei* contient, en général, des granulations chromatiques plus nombreuses et plus grosses que celui de *Tr. Evansi*. Les noyaux et les centrosomes ont le même aspect.

» *Pour la même espèce animale,* la longueur moyenne de *Tr. Evansi* dépasse d'ordinaire de quelques microns celle de *Tr. Brucei,* la largeur étant un peu plus grande chez ce dernier. Les deux Trypanosomes se multiplient par bipartition; au moment de la division la largeur augmente davantage chez *Tr. Brucei* (elle atteint jusqu'à 5^{μ} à 6^{μ}) que chez *Tr. Brucei*.

» Nous avons pu comparer les spécimens de Trypanosomes de Maurice à des Trypanosomes du Surra que nous devons à l'obligeance de M. Carougeau, vétérinaire de l'institut Pasteur de Nha-Trang (Annam) et

---

([1]) A. Laveran, *Sur l'épizootie qui a régné en 1902 à l'île Maurice* (*Acad. de Médecine,* 28 octobre 1902).

nous n'avons constaté aucune différence entre les Trypanosomes de ces deux provenances.

» Au point de vue des symptômes et au point de vue de l'action pathogène sur les différentes espèces animales, l'épizootie de Maurice se rapprochait aussi du Surra, mais, après avoir conclu que cette épizootie était due au Surra, on se trouvait conduit à se demander si le Nagana et le Surra ne constituaient pas de simples variétés d'une même maladie, car on ne trouvait, ni dans la morphologie des Trypanosomes, ni dans leur action pathogène sur les animaux, ni dans les symptômes, ni dans l'évolution de la maladie, des caractères différentiels assez nets pour autoriser à conclure.

» Une épreuve s'imposait, pour trancher cette question : il fallait inoculer le Surra à un animal ayant l'immunité pour le Nagana et constater si l'animal s'infectait ou non. Il arrive qu'une forme légère d'une maladie ne protège pas contre une forme grave; dans le cas particulier, cette objection était sans valeur, car la virulence du Nagana est égale sinon supérieure à celle du Surra.

» Grâce à l'obligeance de M. Deixonne, vétérinaire à l'île Maurice, et de M. le Dr Vassal, nous avons pu réaliser cette expérience, qui nous paraît décisive.

» Le Trypanosome du Caderas ou *Tr. equinum* a un caractère morphologique qui permet de le distinguer de *Tr. Evansi* et de *Tr. Brucei:* le centrosome très apparent chez ces deux derniers Trypanosomes est si petit chez *Tr. equinum* que son existence a pu être mise en doute; *a priori* on pouvait donc supposer que le Surra et le Caderas constituaient des entités morbides distinctes, mais il était utile de s'assurer si des animaux ayant l'immunité pour le Caderas étaient susceptibles de s'infecter de Surra.

» *Les animaux immunisés contre le Nagana et contre le Caderas sont sensibles au Surra.* — Les animaux qui nous ont servi pour établir ces faits sont *deux chèvres* (I et II) et *un bouc.* Tous les trois avaient été infectés, en octobre-novembre 1902, avec du sang d'animal *cadéré;* à aucun moment, ils n'ont montré de phénomènes morbides; le poids a toujours été en augmentant. L'infection à Tryp. du Caderas a duré 5 mois environ. Depuis le mois d'avril, le sang ne renferme plus de Trypanosomes.

» La *chèvre I,* préalablement à l'infection par le Caderas, était solidement immunisée contre le Nagana. C'est un des deux animaux qui nous ont servi à établir l'autonomie mutuelle du Nagana et du Caderas. L'immunité de cette chèvre pour le Nagana s'est maintenue : une injection sous-cutanée de sang nagané, faite le 20 mai 1903, n'a amené aucune nouvelle infection. Le 5 juin 1903, les *deux chèvres* ont reçu chacune, sous la peau de l'oreille, $0^{cm^3},5$ de sang dilué de souris avec très nombreux Trypanosomes du Surra. En même temps, le *bouc* (de poids intermédiaire aux poids des deux

chèvres) était inoculé avec $0^{cm^3},5$ de sang dilué de souris avec Trypanosomes du Caderas.

» Les *deux chèvres* ont réagi de la même façon à l'injection de Surra : elles ont montré une légère poussée thermique à 40°,5 resp. 40° le cinquième resp. sixième jour après l'inoculation. Mais la température était redescendue à la normale (entre 38° et 39°) le lendemain et elle y est restée depuis.

» Nous n'avons jamais observé de Trypan. à l'examen microscopique du sang des deux chèvres; mais les inoculations de ce sang à la dose de $0^{cm^3},5$ dans le péritoine de souris se sont montrées positives, ainsi qu'en témoignent les expériences suivantes :

» 1° *Sang retiré* 5 *jours après l'inoculation des chèvres.* — Les deux souris qui ont reçu le sang de la *chèvre I* montrent des Trypan. dans leur sang à l'examen microscopique 5, resp. 6 jours après leur inoculation. Celles qui ont reçu le sang de la *chèvre II* montrent des Trypan. 5, resp. $7\frac{1}{2}$ jours après leur inoculation.

» 2° *Sang retiré* 10 *jours après l'inoculation des chèvres.* — Les deux souris qui ont reçu le sang de la *chèvre I* montrent des Trypan. dans leur sang à l'examen microscopique 4, resp. 5 jours après leur inoculation. Celles qui ont reçu le sang de la *chèvre II* montrent des Trypan. 3 jours après leur inoculation.

» L'infection des deux chèvres suit donc une marche sensiblement identique; l'immunité de la *chèvre I* pour le Nagana n'a donc modifié en rien sa réceptivité pour le Surra.

» Le *bouc* réinoculé avec du sang cadéré n'a pas contracté de nouvelle infection, ce qui confirme le fait déjà établi que les animaux guéris du Caderas ont bien l'immunité pour cette maladie. En revanche, l'exemple des deux chèvres prouve qu'ils sont sensibles au Surra.

» Il ressort de ces expériences que le Surra constitue une entité morbide bien distincte du Nagana et du Caderas ; nous avons fait précédemment la même démonstration pour le Nagana et le Caderas. Nous sommes donc en droit de conclure que le Nagana, le Surra et le Caderas sont trois entités morbides distinctes. »

Le Congrès international des Savants à l'Exposition universelle de Saint-Louis, 1904. Communication de M. Newcomb.

« A notre Exposition universelle de Saint-Louis, destinée à célébrer la cession par la France d'un territoire qui est aujourd'hui le tiers de notre domaine, on fait de grands préparatifs pour réaliser une réunion de savants éminents, différente de ce qu'on a conçu jusqu'ici. Il s'agit d'un Congrès des représentants de toutes les grandes branches des connaissances humaines, se proposant de discuter les relations mutuelles des sciences, les

progrès de chacune d'elles pendant le siècle écoulé, et leurs applications aux besoins de l'homme. Le but serait d'unifier les nombreuses branches de l'activité scientifique, de manière à en faciliter la coordination.

» Pour assurer le succès d'un tel projet, il faut avoir un plan dont tous les détails soient fixés d'avance. A cet effet, les Directeurs de l'Exposition ont organisé un Comité administratif et plusieurs Conseils des hommes éminents de notre pays, pour arrêter un programme et procéder à l'organisation du Congrès. Voici l'idée générale du plan :

» Le Congrès s'assemblera le 19 septembre 1904. On a choisi cette époque, parce qu'alors les chaleurs de l'été sont passées et le climat, quoique de temps en temps assez chaud, ne cesse d'être agréable. Les professeurs d'Europe et d'Amérique auront le temps d'assister au Congrès et de revenir ensuite chez eux à temps pour reprendre leurs cours.

» Le matin du premier jour, cérémonies d'ouverture, organisées par les autorités de l'Exposition. Ces cérémonies doivent se terminer par un discours sur l'unité des sciences et l'objet du Congrès. L'après-midi du même jour, le Congrès se séparera en sept grandes divisions, dont quatre définissent les domaines de nos connaissances, et trois s'occupent des applications de ces connaissances aux besoins de l'homme.

» Le deuxième jour, des discours seront prononcés en 26 départements des sciences et de leurs applications. Ces discours seront d'un caractère général et formeront comme une introduction aux discussions ultérieures.

» Les quatre jours suivants, le Congrès se séparera en 130 sections environ, dont chacune constituera une branche en relation avec les autres. A chacune de ces sections deux discours seront prononcés sur les relations du sujet et les problèmes du jour.

» En assemblant ce Congrès, les Directeurs de l'Exposition désirent élever un monument durable, en une série de volumes dans lesquels des savants éminents montreront l'unité de la Science et en esquisseront l'état au commencement du vingtième siècle. Leur vœu est que la France prenne une part importante dans ce Congrès, et ma mission ici est de porter aux savants français leur invitation la plus cordiale d'y assister. Vu la part que la France a prise dans les événements historiques que l'Exposition est destinée à célébrer, nous espérons que ce vœu obtiendra une réponse favorable, tant de la part du Gouvernement que de celle des Membres éminents de l'Institut de France, et des Savants de tout votre pays. »

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Les peintures de la grotte d'Altamira (Espagne).* Note de MM. EMILE CARTAILHAC et abbé H. BREUIL.

« La grotte d'Altamira, près Santillana del Mar, province de Santander, fut signalée dès 1880 par M. de Sautuola comme renfermant de nombreux débris de cuisine et d'industrie de l'âge de la pierre, et des peintures en rouge et noir figurant avec beaucoup d'originalité divers animaux. Ces peintures étaient alors uniques en leur genre. Leur âge n'était point fixé, leur étude resta superficielle. Mais dans ces dernières années des découvertes effectuées dans six grottes françaises ont démontré que l'ornementation des cavernes par la gravure au trait et par des peintures à un moment assez ancien du quaternaire, était un fait dont il importait de rechercher d'autres exemples et d'étudier avec soin tous les aspects.

» Dans ce but nous nous sommes rendus en Espagne et l'examen de la grotte d'Altamira a exigé un mois de travail assidu.

» La région appartient au calcaire crétacé. Son aspect révèle une grande circulation souterraine des eaux, et sur des points très nombreux le sol a des effondrements circulaires. La grotte est entourée de semblables dépressions qui révèlent des grottes écroulées. Elle-même est le type parfait de cet accident : on marche dans plusieurs galeries sur un plafond tombé dont les grandes plaques polygonales sont encore contiguës, tandis qu'une assise formant voûte est craquelée et soutenue sur de vastes largeurs par de simples pressions latérales. La ruine, sur quelques points, est imminente et la circulation devient de jour en jour plus dangereuse pour les visiteurs.

» Une série d'amples éboulements a ainsi ouvert la première partie de la caverne actuelle, sur une longueur de 250^{m}. Plus loin, et suivant les dislocations préalables de la roche, existent des galeries étroites et surbaissées dues à l'action des courants. L'une d'elles a 50^{m} de long.

» Les traces d'habitation préhistorique sont considérables et localisées à l'entrée. Là aussi sont accumulées les peintures et les gravures, presque exclusivement d'abord sur le plafond, et assez loin déjà de la lumière du jour. On les retrouve jusqu'au fond. Leur distribution est très inégale et singulièrement mystérieuse. De nombreux petits signes noirs, formés de points et de traits, se voient uniquement dans les galeries profondes disséminées sans aucun ordre, sans signification appréciable. En noir également sont cinq figures compliquées, juxtaposées dans un recoin du boyau ter-

minal; elles ont quelque analogie avec de longs boucliers australiens décorés de lignes variées.

» Une étroite ramification de la grande galerie est très spécialement marquée au plafond de signes noirs et sur les côtés et de bandes rouges en forme d'échelle.

» De nombreux animaux s'observent un peu partout : les uns figurés en noir, en général de petite dimension (0,40, 0,80, etc.), souvent indiqués par un simple contour. Les autres en rouge pointillé ou bien en teintes plates, tracés avec plus d'ampleur, spéciaux à la salle d'entrée de gauche. Ces deux catégories sont parfois entamées par des gravures au trait qui se rencontrent isolément sur toute l'étendue de la caverne.

» Dans la première salle, sur ces images et par conséquent plus récentes, d'autres peintures ont été établies qui sont d'une valeur bien supérieure. L'exactitude des proportions, la rigueur des lignes laissent peu à désirer. Cette perfection du dessin est bien secondée par une technique perfectionnée, par l'utilisation de toutes les teintes et des effets qui peuvent résulter du mélange et de la juxtaposition du noir et du rouge; les attaches des membres ou les membres eux-mêmes se détachent en relief brusque grâce à des bandes claires obtenues par le lavage habile de la couleur. Une légère gravure, préalable en général, ou de simples raclages dessinent ordinairement l'esquisse de l'animal représenté. Le trait des pieds, des yeux, des narines, des cornes est plus accentué. Certaines parties ou particularités ne sont parfois que gravées.

» Ces grandes images (long., $1^{m},25$ à $2^{m},20$) sont plus ou moins juxtaposées dans tous les sens sur un plafond de 40^{m} de long sur 10^{m} de large.

» Mais souvent les reliefs naturels de la pierre, ses mamelons quelquefois volumineux ont déterminé le choix de la place et la direction du corps de telle sorte que tout ou partie de l'animal se présente avec l'apparence d'une sculpture coloriée. Les animaux sont représentés debout, courant ou au repos, couchés ou accroupis, ceux-ci ont des attitudes à la fois exactes et des plus singulières.

» Dans les peintures on note des bovidés, en majorité des bisons, puis des sangliers, des chevaux, une biche. Dans les gravures les têtes de biche dominent, nous avons en moins le sanglier et en plus un très beau cerf à ramure très développée, ainsi que des chèvres.

» De fort curieux grands signes rouges sont multipliés auprès des animaux du plafond en question dont une large partie paraît avoir été réservée pour eux. Il est difficile de leur refuser un sens déterminé.

» D'autres signes, mais gravés, forment une seconde catégorie spéciale : on dirait des huttes en branchages. Plus de vingt sont disséminées dans la même salle. Dans leur voisinage sont quelques silhouettes humaines gravées d'un trait léger, vaguement esquissées, sans art, mais remarquables par certains détails que l'Ethnographie comparée expliquerait peut-être et surtout par le geste des bras qui rappelle celle des suppliants.

» On peut dater ces œuvres étonnantes par l'étude du gisement sous-jacent et par comparaison avec celles des grottes françaises.

» Le gisement, bien qu'inexploré dans sa plus grande partie, appartient archéologiquement aux assises anciennes à gravures de M. Piette, à la base des couches du bel âge du Renne dans le Midi pyrénéen. Il y a donc à ce point de vue essentiel parfaite concordance entre la grotte d'Altamira et celles dont le remplissage date aussi la décoration murale, Pair-non-pair, La Mouthe, Marsoulas.

» Au point de vue des œuvres d'art, il y a de même un lien évident entre ce qu'on observe dans la grotte espagnole et dans les six grottes françaises déjà signalées. Ce sont des manifestations variées et compliquées du même style, des mêmes procédés, soit pour les gravures, soit pour les diverses peintures. Ce sont les suites de la même tradition, c'est la révélation des mêmes préoccupations, de la même idée, de la même culture intellectuelle. Mais on doit reconnaître la haute supériorité à tous égards des images polychromes d'Altamira.

» La faune figurée d'Altamira n'offre pas, comme celles de la Gironde, de la Dordogne et du Gard, des espèces éteintes et émigrées telles que le Mammouth. Il n'y a pas davantage le Renne. Mais il faut noter qu'il en est de même dans la grotte géographiquement intermédiaire de Marsoulas (Haute-Garonne). Les espèces de la phase froide du quaternaire sont seulement en train de descendre, elles ne descendront pas jusqu'à la latitude d'Altamira.

» De plus, l'artiste a fait un choix systématique et restreint des animaux. On l'avait observé pour les gravures sur os des armes et des outils, le fait est encore plus évident dans la décoration des parois rocheuses. »

M. Salomon Reinach fait observer que les animaux, représentés dans les peintures rupestres de l'âge du Renne, sont tous comestibles et que, dans le nombre, il n'y a pas de carnassiers. C'étaient donc, pour les troglodytes chasseurs et pêcheurs, des animaux *désirables*. Le fait qu'ils ont seuls été

figurés autorise à croire que l'objet des artistes primitifs a été d'exercer une attraction magique sur les animaux de même espèce. Les indigènes de l'Australie centrale peignent aussi, sur les rochers ou sur le sol, des figures d'animaux, dans le but avoué d'en favoriser la multiplication. On ne représente pas des carnassiers, par la même raison qui, dans certaines campagnes, fait qu'on évite de prononcer le nom du loup. Les objets gravés et sculptés que l'on a recueillis dans les cavernes de l'époque du Renne offrent un caractère analogue; ce ne sont pas les amusements de chasseurs oisifs, mais les talismans de chasseurs qui craignent de manquer de gibier. A cette phase très ancienne de l'évolution humaine, la religion (au sens moderne de ce mot) n'existe pas encore; mais la magie joue un rôle considérable et s'associe à toutes les formes de l'activité.

M. Reinach ajoute que, d'après une lettre de M. le professeur Frazer, de Cambridge, certains faits encore inédits, recueillis en Australie par MM. Spencer et Gillen, viennent à l'appui de son opinion.

MÉCANIQUE. — *La propagation des ondes dans les milieux élastiques selon qu'ils conduisent ou ne conduisent pas la chaleur;* par M. **P. Duhem.**

« Conservons les notations de notre Note précédente [1]. Supposons que l'on ait, au sein du milieu élastique,

$$\begin{aligned}\xi &= a_{11}a + a_{12}b + a_{13}c,\\ \eta &= a_{21}a + a_{22}b + a_{23}c,\\ \zeta &= a_{31}a + a_{32}b + a_{33}c,\end{aligned}$$

les a_{ij} étant neuf quantités indépendantes de a, b, c; la déformation du milieu sera *homogène;* les ε_i, γ_i auront des valeurs indépendantes de a, b, c; il en sera de même des N_i, T_i, pourvu que la température T soit elle-même uniforme; le milieu pourra être maintenu en équilibre par des actions purement superficielles; si dS est un élément de la surface terminale et si α, β, γ sont les cosinus qui déterminent la direction de la normale à l'élément dS vers l'intérieur du milieu, la force qui sollicite l'élément dS aura

(1) *Sur la propagation des ondes dans un milieu parfaitement élastique affecté de déformations finies* (*Comptes rendus;* t. CXXXVI, p. 1379; séance du 8 juin 1903).

pour composantes

$$P_x\,dS = (N_x\alpha + T_z\beta + T_y\gamma)\,dS,$$
$$P_y\,dS = (T_z\alpha + N_y\beta + T_x\gamma)\,dS,$$
$$P_z\,dS = (T_y\alpha + T_x\beta + N_z\gamma)\,dS.$$

» Imaginons que l'on impose aux quantités a_{ij} des variations infiniment petites arbitraires δa_{ij}; que l'on impose en même temps à la température T la variation δT, la même en tous les points du milieu; nous dirons que nous imposons au milieu une *perturbation homogène*. Après cette perturbation, le milieu est encore maintenu en équilibre par des actions purement superficielles; l'élément dS, devenu dS', supporte une force dont les composantes sont $P'_x\,dS'$, $P'_y\,dS'$, $P'_z\,dS'$. Les différences

$$P'_x\,dS' - P_x\,dS = dS\,\delta P_x, \qquad P'_y\,dS' - P_y\,dS = dS\,\delta P_y,$$
$$P'_z\,dS' - P_z\,dS = dS\,\delta P_z$$

sont ce que nous nommerons les *actions perturbatrices;* le *travail perturbateur* relatif à la perturbation considéré est

$$d\mathfrak{T} = \int(\delta P_x\,\delta\xi + \delta P_y\,\delta\eta + \delta P_z\,\delta\zeta)\,dS.$$

Si, durant la perturbation définie par les δa_{ij}, la température T est maintenue invariable ($d\mathrm{T} = 0$), le travail perturbateur est isothermique; sa valeur est $d_{\mathrm{T}}\mathfrak{T}$. Si, au contraire, δT est lié aux mêmes valeurs de δa_{ij} par une relation telle que l'entropie du système ne change pas, le travail perturbateur est isentropique; sa valeur est $d_{\mathrm{Q}}\mathfrak{T}$.

» Gardant les notations de notre dernière Communication, supposons que l'on prenne

$$(1)\qquad \begin{cases} \delta a_{11} = \eta l\mathcal{F}, & \delta a_{12} = \eta m\mathcal{F}, & \delta a_{13} = \eta n\mathcal{F}, \\ \delta a_{21} = \eta l\mathcal{G}, & \delta a_{22} = \eta m\mathcal{G}, & \delta a_{23} = \eta n\mathcal{G}, \\ \delta a_{31} = \eta l\mathcal{H}, & \delta a_{32} = \eta m\mathcal{H}, & \delta a_{33} = \eta n\mathcal{H}, \end{cases}$$

η étant une quantité infiniment petite indépendante de a, b, c; les quantités F et $F + Q^2$, premiers membres des quadriques qui servent à déterminer les perturbations qu'une onde peut propager et les vitesses avec lesquelles se fait cette propagation, ont pour valeurs respectives

$$F = \eta^2 d_{\mathrm{T}}\mathfrak{T}, \qquad F + Q^2 = \eta^2 d_{\mathrm{Q}}\mathfrak{T}.$$

Le fait que la surface $F = 1$ est un ellipsoïde réel découle de la *loi du déplacement isothermique de l'équilibre*, par laquelle $d_T\mathfrak{E}$ est essentiellement positif; cette loi entraîne d'ailleurs comme conséquence la *loi du déplacement isentropique de l'équilibre* par laquelle $d_Q\mathfrak{E}$ est positif. Elle entraîne aussi cette conséquence que le milieu élastique dont les masses élémentaires sont soustraites à toute force extérieure demeure en équilibre stable si l'on maintient sa température invariable et sa surface limite immobile.

» Dans le cas où le milieu est fluide, le théorème de Reech enseigne que

$$\frac{d_Q\mathfrak{E}}{d_T\mathfrak{E}} = \frac{C_p}{C_v},$$

C_p, C_v étant les deux chaleurs spécifiques du fluide, à moins que la perturbation homogène n'entraîne aucune variation de densité, cas auquel

$$d_Q\mathfrak{E} = d_T\mathfrak{E}.$$

Il en résulte que la vitesse de propagation d'une perturbation transversale au sein d'un fluide est la même que le fluide conduise ou non la chaleur (elle est nulle dans les deux cas); au contraire, dans le second cas, la vitesse de propagation des perturbations longitudinales s'obtient en multipliant par $\sqrt{\frac{C_p}{C_v}}$ la vitesse de propagation qui convient au premier cas.

» Ce théorème de Laplace ne s'étend pas aux milieux autres que les fluides. Considérons, par exemple, un milieu élastique infiniment peu déformé. Nous aurons

$$(2)\qquad \frac{F + Q^2}{F} = \frac{\delta' N_x\,\delta\varepsilon_1 + \delta' N_y\,\delta\varepsilon_2 + \delta' N_z\,\delta\varepsilon_3 + \delta' T_x\,\delta\gamma_1 + \delta' T_y\,\delta\gamma_2 + \delta' T_z\,\delta\gamma_3}{\delta N_x\,\delta\varepsilon_1 + \delta N_y\,\delta\varepsilon_2 + \delta N_z\,\delta\varepsilon_3 + \delta T_x\,\delta\gamma_1 + \delta T_y\,\delta\gamma_2 + \delta T_z\,\delta\gamma_3},$$

$\delta\varepsilon_i$, $\delta\gamma_i$ étant les valeurs qui découlent des égalités (1), δN_i, δT_i les variations de N_i, T_i lorsque la perturbation homogène (1) a lieu sans variation de température; $\delta' N_i$, $\delta' T_i$ les variations de N_i, T_i lorsque la même perturbation est isothermique.

» D'autre part, si c est la chaleur spécifique du milieu échauffé sans déformation; si C est sa chaleur spécifique lorsque les N_i, T_i sont maintenus invariables pendant l'échauffement; si $D\varepsilon_i$, $D\gamma_i$ sont les variations que subissent ε_i, γ_i lorsque la température varie de δT sans variation des N_i, T_i; si DN_i, DT_i sont les variations que subissent les N_i, T_i lorsque ε_i, γ_i subissent les variations $D\varepsilon_i$, $D\gamma_i$ sans changement de température; si $D'N_i$, $D'T_i$ correspondent au cas où la même perturbation homogène a lieu sans

changement d'entropie, on a

$$(3) \quad \frac{C}{c} = \frac{D'N_x\, D\varepsilon_1 + D'N_y\, D\varepsilon_2 + D'N_z\, D\varepsilon_3 + D'T_x\, D\gamma_1 + D'T_y\, D\gamma_2 + D'T_z\, D\gamma_3}{DN_x\, D\varepsilon_1 + DN_y\, D\varepsilon_2 + DN_z\, D\varepsilon_3 + DT_x\, D\gamma_1 + DT_y\, D\gamma_2 + DT_z\, D\gamma_3}.$$

En général, les seconds membres des égalités (2) et (3) ne sont pas égaux entre eux.

» Considérons, par exemple, un milieu *vitreux* très peu déformé, et gardons les notations dont nous avons déjà fait usage [1] dans l'étude d'un tel milieu.

» Que le milieu soit bon ou mauvais conducteur de la chaleur, s'il est exempt de viscosité, les perturbations transversales s'y propagent avec la même vitesse $\sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$. Si le milieu est bon conducteur de la chaleur, les perturbations longitudinales s'y propagent avec la vitesse

$$V = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}}.$$

S'il est mauvais conducteur de la chaleur, elles s'y propagent avec la vitesse

$$V' = \sqrt{\frac{1}{\rho_0}\left\{\lambda + 2\mu + \frac{\rho_0 T}{Ec}\left[\frac{d\varphi_1(T)}{dT}\right]^2\right\}}.$$

Enfin, on a

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{3\rho_0 T}{Ec(3\lambda + 2\mu)}\left[\frac{d\varphi_1(T)}{dT}\right]^2,$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur; on n'a donc pas $\frac{V'}{V} = \frac{C}{c}$. »

M. **Adolphe Carnot** fait hommage à l'Académie de deux brochures qu'il a publiées, il y a quelques années, sur les *Cartes agronomiques*.

» La première est un Rapport qu'il a présenté, en 1892, à la *Société nationale d'Agriculture*, dans lequel il s'est attaché à préciser le but et à déterminer le mode d'exécution des Cartes et des Notices agronomiques. Ses conseils ont été suivis et de nombreuses Cartes et Notices ont été faites depuis ce temps, dans un certain nombre de départements; chaque année, il prend soin de rendre compte des travaux nouveaux à la Société d'Agriculture et de lui proposer des encouragements pour les meilleurs d'entre eux.

---

(1) *Sur le mouvement des milieux vitreux, affectés de viscosité et très peu déformés* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, séance du 9 mars 1903, p. 592).

» La seconde brochure est un exposé sommaire des principes à suivre pour l'exécution des Cartes agronomiques, qui a été publié en 1896 dans la *Revue générale des sciences* et qui vient d'être réimprimé, à Caen, par les soins de M. Edmond Groult, le dévoué fondateur des *Musées cantonaux*. »

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. *L. Cremona*, Correspondant pour la Section de Géométrie, décédé à Rome le 10 juin 1903.

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de deux Membres de la Commission de vérification des comptes de l'année 1902.

MM. **Troost** et **Bassot** réunissent la majorité des suffrages.

CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces qui peuvent, dans plusieurs mouvements, engendrer une famille de Lamé.* Note de M. **A. Demoulin**.

« Soit T un trièdre trirectangle mobile dépendant de trois paramètres. A partir d'une quelconque de ses positions, on peut lui imprimer une double infinité de déplacements infiniment petits. A chacun d'eux correspond un complexe linéaire, lieu des droites qui, dans le déplacement considéré, sont perpendiculaires aux vitesses de tous leurs points. Ces complexes forment un système linéaire à trois termes et, *en général*, ont en commun les génératrices d'une demi-quadrique (Q_1). Parmi les déplacements infiniment petits du trièdre T, il y en a une simple infinité qui se réduisent à une rotation : les axes de ces rotations sont les génératrices de la demi-quadrique (Q_2), complémentaire de la demi-quadrique (Q_1). Soit (Q) la quadrique qui porte ces deux demi-quadriques.

» Considérons maintenant un système triplement orthogonal quelconque. Par tout point O de l'espace passent trois surfaces (S), (S_1), (S_2) appartenant respectivement aux trois familles dont se compose le système. Les plans tangents à ces surfaces au point O sont les faces d'un trièdre T

dépendant de trois paramètres. La demi-quadrique (Q_2), relative à ce trièdre, est entièrement définie par la condition de renfermer les axes des cercles osculateurs des lignes de courbure qui se croisent en O.

» Quant à la demi-quadrique (Q_1), elle renferme les droites qui, dans les plans tangents aux surfaces (S), (S_1), (S_2), joignent les centres de courbure géodésique des mêmes lignes de courbure [1].

» Lorsqu'une des familles de Lamé dont se compose le système est formée de surfaces parallèles, la quadrique (Q) n'est autre que le paraboloïde de M. Mannheim. Ce cas excepté, pour que la quadrique (Q) soit un paraboloïde, il faut et il suffit que les rayons de courbure principaux des surfaces (S), (S_1), (S_2), au point O, soient liés par la relation

$$(A) \qquad R_{10}R_{21}R_{02} = R_{20}R_{01}R_{12}.$$

» Ces généralités trouvent leur application dans la démonstration des élégants théorèmes de M. Petot concernant les familles de Lamé composées de surfaces égales ou homothétiques (*Comptes rendus*, 1891 et 1894).

» Supposons d'abord qu'une famille de Lamé soit engendrée par une surface (S_2) animée d'un mouvement hélicoïdal. Marquons sur cette surface, prise dans une de ses positions, un point O et envisageons le trièdre T correspondant. Parmi les déplacements infiniment petits de ce trièdre, se trouve évidemment celui qui résulte du déplacement de (S_2). Par suite, le complexe linéaire attaché au mouvement hélicoïdal dont est animée cette surface renferme toutes les génératrices de la demi-quadrique (Q_1), et notamment la droite de jonction des centres de courbure géodésique des lignes de courbure de (S_2) qui se croisent en O. Ce point ayant été pris arbitrairement sur (S_2), le premier théorème de M. Petot est démontré.

» On établit avec la même facilité le second théorème de M. Petot, relatif aux familles de Lamé formées des homothétiques d'une surface donnée, par rapport à un point fixe [2]. Pour les systèmes triplement orthogonaux correspondants, la relation (A) est vérifiée et il en est de même dans le cas plus général où le centre d'homothétie est mobile.

---

(1) Pour abréger, nous négligeons ici le cas, qui se traite aisément, où l'une au moins des familles qui constituent le système serait composée de plans ou de sphères. Ce n'est que dans ce cas exceptionnel que les axes des rotations de T n'engendrent pas une demi-quadrique.

(2) Plus généralement, on peut énoncer une propriété caractéristique des surfaces qui engendrent une famille de Lamé en restant constamment semblables à elles-mêmes.

» Le premier théorème de M. Petot permet d'établir simplement tous les résultats obtenus jusqu'ici dans la recherche des surfaces qui, dans p mouvements hélicoïdaux linéairement indépendants, engendrent une famille de Lamé (¹). Le nombre p peut recevoir une quelconque des six valeurs 1, 2, 3, 4, 5, 6; d'où six problèmes (que je numéroterai I, II, III, IV, V, VI) comportant des solutions de moins en moins étendues.

» Le problème I dépend, on le sait, d'une équation aux dérivées partielles du troisième ordre, formée par M. Darboux.

» Un périsphère étant donné, soient S le sommet du cône circonscrit à la surface suivant une ligne de courbure circulaire variable et π le plan mené par S et par la caractéristique du plan de cette ligne de courbure. Une solution du problème I est fournie par le périsphère pour lequel π est le plan polaire de S par rapport à un complexe linéaire. Ce périsphère, qui dépend d'une fonction arbitraire, admet comme cas particulier celui qui a été obtenu par M. Lucien Lévy (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1892).

» En ce qui concerne le problème II, quelques solutions ont été indiquées par MM. Petot, Catalan et L. Lévy, Adam, Cosserat. A ces solutions nous ajouterons les suivantes :

» 1° La développable dont l'arête de rebroussement est telle que ses normales principales appartiennent à une congruence linéaire. Cette courbe a été déterminée par M. Hatzidakis.

» 2° Le périsphère signalé plus haut et particularisé par la condition que S décrive une droite.

» Le problème II, pris dans toute sa généralité, n'a pas encore été résolu, mais on peut traiter complètement le cas où les deux mouvements hélicoïdaux se réduisent à des rotations autour d'axes qui se coupent.

» Soient π le plan de ces axes et O leur point d'intersection (situé à distance finie ou infinie). Les surfaces répondant à la question sont : 1° les plans et les sphères; 2° les cônes de sommet O; 3° les cônes de révolution dont les sommets sont situés dans le plan π et dont les axes sont perpendiculaires à ce plan; 4° les cyclides de Dupin telles que les droites par lesquelles passent les plans des lignes de courbure soient situées dans le plan π.

» Grâce au premier théorème de M. Petot, nous avons pu résoudre com-

---

(¹) Il a déjà été utilisé par M. Petot lui-même (*loc. cit.*) et par M. E. Cosserat (*Comptes rendus*, 1897).

plètement les problèmes III, IV, V. Les surfaces obtenues sont les suivantes :

» Problème III. — *Les plans, les sphères, les cylindres, les cônes, les cyclides de Dupin telles que les droites par lesquelles passent les plans des lignes de courbure se rencontrent.*

» Problème IV. — *Les plans, les sphères, les cylindres, les cônes de révolution.*

» Problème V. — *Les plans et les sphères.*

» En terminant, je rappellerai que les seules solutions du problème VI sont les plans et les sphères, résultat dû à M. Lucien Lévy, et qu'on peut déduire de la solution du problème V. »

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'emploi simultané de lois de survie distinctes.* Note de M. **Albert Quiquet.**

« J'ai établi comment une formule, indiquée par Gompertz pour interpoler les Tables de mortalité, puis généralisée par Makeham, était susceptible d'une nouvelle généralisation ([1]). Le problème de probabilité que j'avais résolu à cette occasion comportait une restriction : les individus en jeu devaient tous obéir à *une même* loi de survie. Voulant m'en affranchir, je me suis posé le problème suivant, plus général :

» *Soient a, b, ..., l les âges de N individus qui suivent des lois de survie* DISTINCTES OU NON, *et supposons que le nombre des vivants à l'âge z pour un nombre donné de naissances soit figuré par $\varphi_1(z)$, $\varphi_2(z)$, ..., $\varphi_N(z)$, suivant qu'il s'agit du premier, du second, ..., du $N^{\text{ième}}$ individu. Soient, d'autre part, n fonctions de a, b, ..., l, que j'appelle α, β, ..., θ indépendantes entre elles et indépendantes du temps x, n étant plus petit que N. Quelle doit être la forme respective de $\varphi_1(z)$, $\varphi_2(z)$, ..., $\varphi_N(z)$, pour que l'on ait, quel que soit x :*

$$\frac{\varphi_1(a+x)}{\varphi_1(a)}\frac{\varphi_2(b+x)}{\varphi_2(b)}\cdots\frac{\varphi_N(l+x)}{\varphi_N(l)} = G(\alpha, \beta, \ldots, \theta, x)?$$

» On peut suivre presque pas à pas la marche que j'ai précédemment indiquée, et qui s'aidait surtout des déterminants fonctionnels de Jacobi. En représentant par $\psi_g(z)$ la dérivée logarithmique de $\varphi_g(z)$, les conditions de Jacobi se résument d'une manière bien simple :

» *Si $\psi_g(z)$ est une quelconque des fonctions $\psi_1(z)$, $\psi_2(z)$, ..., $\psi_N(z)$, cette*

([1]) Voir *Comptes rendus*, 12 mai 1888 et 25 novembre 1889.

onction satisfait à

$$A_0\psi'_g(z) + A_1\psi''_g(z) + \ldots + A_n\psi_g^{(n+1)}(z) = 0,$$

où les A_0, A_1, ..., A_n *sont indépendants de z et de g, c'est-à-dire constants.*

» De ce théorème on déduit sans peine l'expression générale de $\varphi_g(z)$.

» Toutes les fonctions $\psi'_g(z)$ dépendent de la même équation caractéristique. Par suite, les racines de cette équation interviennent dans toutes les fonctions $\varphi_g(z)$. Mais les autres constantes, introduites par les intégrations, *ne sont pas astreintes à être identiques* dans les diverses fonctions $\varphi_g(z)$: de là les distinctions possibles entre $\varphi_1(z)$, $\varphi_2(z)$, ..., $\varphi_N(z)$. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une méthode de mesure de la variation du courant dans la bobine en court-circuit pendant la durée de la commutation dans une dynamo à courant continu.* Note de M. **Iliovici**, présentée par M. A. Potier.

« Une bobine à fil fin de même nombre de spires que la bobine de l'induit étudiée la suit parallèlement; on réunit une des extrémités de la bobine de l'induit à l'extrémité correspondante de la bobine à fil fin. Si l'on admet que le flux total embrassé par la bobine à fil fin est égal au flux total moyen embrassé par la bobine de l'induit, la différence de potentiel entre les deux extrémités libres est égale à la chute ohmique de tension dans la bobine de l'induit. La courbe de cette différence de potentiel, relevée par la méthode Joubert, représente donc, à l'échelle près, la courbe d'intensité dans la spire de l'induit considérée.

» J'ai appliqué cette méthode à une dynamo de 20 kw., dont l'induit était formé par des barres de 1^{cm} de haut sur $0^{cm},15$ de large. Le fil fin a été placé au-dessus des barres d'un côté de la bobine, et au-dessous de l'autre côté. J'ai obtenu des courbes qui ont la même allure que les courbes obtenues par d'autres méthodes; en particulier, en dehors du court-circuit, on trouve, pour l'intensité dans la bobine, une valeur presque constante et égale, à quelques centièmes près, à l'intensité du courant qui circule dans la branche de l'induit dans laquelle se trouve la bobine.

» On peut corriger les erreurs en évaluant séparément l'erreur qui provient du flux de l'inducteur, de l'induit, etc.

» J'indiquerai, à une autre occasion, la manière d'évaluer ces erreurs, qu'on peut rendre assez faibles par une bonne disposition du fil fin.

» Je me propose d'étudier la meilleure disposition du fil fin, en étudiant

la variation du courant dans la bobine simultanément par la méthode précédente et par la méthode suivante.

» On ouvre la bobine et l'on y introduit, par des bagues et des balais, une résistance non inductive fixe. La courbe de la différence de potentiel entre deux points de cette résistance est, à l'échelle près, la courbe d'intensité dans la bobine.

» Pour ne pas produire de dissymétrie dans la machine j'introduis dans les autres spires des résistances telles que les résistances de toutes les spires de l'induit soient égales.

» Cette méthode, indiquée par moi dans un Rapport présenté à M. P. Janet, Directeur du Laboratoire central d'Électricité, le 6 juin 1903, a été employée aussi par M. Czeija pour l'étude de la *commutation* et publiée par M. Arnold dans l'*Electrotechnische Zeitschrift* du 18 juin 1903. La seule différence entre ma méthode et celle de M. Arnold est que celui-ci ne semble pas ajouter des résistances aux autres spires de l'induit. Dans ce cas il faut que la résistance fixe et les résistances de contact des bagues avec les balais soient faibles par rapport à la résistance de la bobine. Cette méthode ne s'appliquerait donc que pour les machines dont l'induit a une grande résistance, c'est-à-dire les dynamos de fort voltage et faible intensité.

» Les deux dernières méthodes ont l'inconvénient d'introduire dans les spires de l'induit des résistances additionnelles, ce qui peut changer le régime de la machine, tandis que la méthode par bobines en opposition s'applique facilement et ne change ni l'état ni le régime de fonctionnement de la dynamo étudiée. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la constitution physique de l'atmosphère.* Note de M. **Louis Maillard**, présentée par M. Bouquet de la Grye.

« Le fait capital mis en évidence par les ascensions des ballons-sondes est un énorme décroissement de la température à des altitudes relativement faibles. La valeur du gradient thermique atteint (dès 8^{km}-12^{km}) celle qui mesure le refroidissement par détente adiabatique, soit $-0°,98$ ou $-1°$ pour 100^m. Avec une diminution continue, le « zéro absolu » serait atteint à 38^{km}. Il est dès lors indiqué de supposer que le décroissement, d'abord rapide, se ralentit quand la température du milieu se rapproche de $-273°$. La formule

$$\rho = \frac{273}{760}\frac{p}{T} \tag{1}$$

(ρ densité de l'air; p pression en millimètres; T température absolue) est visiblement insuffisante quand p et T sont simultanément voisins de zéro. A une altitude z, on a $T = \varphi(z)$; d'autre part, $p = f(T) = \psi(z)$, et l'on peut construire des fonctions φ et ψ de manière à satisfaire aux données du problème. Mais, avant d'établir la formule qui convient au régime de l'atmosphère, il faudra connaître les variations que subit, à de grandes hauteurs, la constitution physique de l'air. A ce point de vue, outre les expéditions des ballons-sondes, certaines expériences de laboratoire paraissent nécessaires; on y étudierait l'état des gaz, de l'air en particulier, lorsque la pression diminue avec la température (1).

» Ces réserves faites, en considérant (1) comme une première approximation, on trouve que, grâce au refroidissement, la densité de l'air n'est nullement négligeable jusqu'à 80^{km} ($\rho = 0,1$). Les calculs indiquent même que, après avoir diminué jusqu'à 30^{km}-50^{km}, la densité augmenterait jusque vers 75^{km} ($\rho = 0,21$). L'air des strates plus denses tendrait à descendre et à se dilater, l'air des strates sous-jacentes à s'élever et à se condenser, et ces mouvements produiraient des courants verticaux ou des tourbillons. Par delà, la détente se continue et la densité décroît régulièrement. En somme, la variation de ρ en fonction de z serait représentée par une courbe assez analogue à celles proposées par MM. Sarrau et Van der Waals (relations entre la pression et le volume dans les gaz réels) (2).

» Les faits suivants semblent être d'accord avec les résultats du calcul.

» L'altitude qui correspond à la plus forte inversion de ρ n'est pas quelconque. C'est celle qu'on obtient en calculant la hauteur de l'atmosphère d'après la durée du crépuscule, alors que l'on devrait trouver un nombre au moins quatre ou cinq fois plus grand. A quoi tient cette différence? On pourrait penser que les rayons lumineux, traversant ($z > 80^{km}$) la région isotherme de l'atmosphère, y sont peu réfléchis et que les rayons réfléchis sont, pour la plus grande part, absorbés par les couches inférieures,

---

(1) Ces expériences permettraient de vérifier l'intéressante hypothèse de Biot, remise en lumière par M. Wilfrid de Fonvielle (*Comptes rendus*, 30 mars 1903).

(2) Remarquons à l'appui des calculs : 1° à cause du défaut de ventilation, les températures enregistrées pendant les ascensions des ballons-sondes sont trop élevées; 2° nous avons adopté un refroidissement de $-0°,5$ seulement pour 100^m jusqu'à 40-50^{km} et de plus en plus faible ensuite; 3° les valeurs de p données par $\log p = \log 760 - \frac{z}{18,4}$ sont probablement trop faibles. [Voir une *Note sur la formule barométrique* (*Comptes rendus*, 15 juin 1903).] M. Dewar a fait observer récemment que la pression atmosphérique doit décroître d'autant moins vite, toutes choses égales d'ailleurs, que la densité est plus faible; 4° si le froid tend à produire une inversion dans l'ordre des densités, cette tendance est facilitée par la diminution de la pesanteur. De ce chef, l'atmosphère pourrait être en état d'équilibre stable avec des densités de : 1 au niveau de la mer; 1,025 à 80^{km}; 1,06 à 200^{km}.

relativement beaucoup plus denses. Les lueurs crépusculaires de 1883 (éruption du Krakatoa) durèrent plus d'une année; Charles Dufour et Helmholtz, calculant la hauteur extrême des particules projetées dans l'atmosphère, trouvèrent 70^{km}-74^{km} et 65^{km}. Il est difficile de comprendre que ces particules aient pu se maintenir dans un milieu très rare; une densité plus forte et les doubles courants verticaux expliquent le phénomène et sa durée. Lord Ramsay a signalé la présence du crypton dans l'atmosphère, à plus de 100^{km}; quelle que soit la cause de l'existence de ce gaz lourd à de telles hauteurs, il n'y saurait demeurer si la densité de l'air n'y conservait des valeurs appréciables. Les étoiles filantes apparaissent entre 110^{km} et 150^{km}, parfois au delà de 200^{km}, pour disparaître à une hauteur moyenne de 80^{km} (1). Aux points d'apparition, l'air doit être encore suffisamment dense pour que le frottement porte les météores à l'état d'incandescence. Quant à la disparition, on pourrait croire que le frottement contre des couches d'air agitées et relativement denses active en ces régions la combustion des étoiles filantes. La théorie chimique de la couleur de l'air suppose des densités assez fortes sur une grande épaisseur et la théorie optique ne peut guère expliquer, dans l'hypothèse d'un équilibre statique de la haute atmosphère, la présence permanente de particules, même extrêmement petites ($< \frac{35}{1000000}$ de millimètre, lord Rayleigh) (2).

» Si l'état de l'atmosphère se rapproche de celui qui résulte des calculs, la théorie des réfractions astronomiques subira quelques modifications; la trajectoire d'un rayon lumineux présenterait une partie sensiblement rectiligne, ou même concave vers le zénith. Nous nous réservons de revenir sur ce point. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du vanadium dans les alliages.* Note de M. **Paul Nicolardot**, présentée par M. Henri Moissan.

« Les méthodes actuellement connues pour le dosage du vanadium sont ou trop longues ou pas assez précises. Or, l'emploi de plus en plus fréquent

---

(1) Voir la Notice de M. Radau (*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1903).

(2) D'après Tyndall, l'azur serait d'autant plus intense que l'air contient plus de particules. A cet égard, j'ai comparé la variation annuelle de la fréquence des étoiles filantes avec celle de l'intensité du bleu céleste à la même latitude : juillet et août présentent un maximum (50 pour 100 des météores); des minima se placent en hiver et au printemps. D'autre part, le bleu le plus pur se montre en janvier; l'air est presque aussi pur en automne et au printemps, tandis que l'été a un ciel plus blanc. Il n'y a donc pas de concordance marquée. S'il existe une couche d'air liquide aux confins de l'atmosphère, il semble que l'intensité de l'azur doive augmenter à mesure qu'on s'en rapproche; et que, selon la théorie optique, l'intensité doive plutôt diminuer quand on s'élève, puisque les particules sont alors moins nombreuses. Or, il est déjà possible d'obtenir des renseignements sur l'intensité du bleu à de grandes altitudes, en munissant les ballons-sondes d'un enregistreur spécial que nous décrirons prochainement.

de cet élément en sidérurgie rend intéressante la recherche d'un procédé de dosage tout à la fois rapide et précis.

» Dans une publication antérieure [1], j'ai montré que, pour analyser les aciers spéciaux, on pouvait entraîner sous forme de combinaison complexe, appelée généralement *sel basique de fer*, le phosphore, l'arsenic, le vanadium.... La précipitation a lieu d'elle-même, quand on se place dans des conditions convenables, et, dans tous les cas, par l'addition de sulfate d'ammoniaque. Le phosphore, l'arsenic... sont intégralement entraînés par le sulfate basique qui se forme, quand leur teneur n'est pas trop élevée.

» Il suffit alors de toucher le précipité recueilli sur un filtre avec quelques gouttes d'ammoniaque, puis de le laver à l'eau bouillante pour en séparer à l'état de sel ammoniacal l'acide sulfurique, vanadique, etc.

» J'ai essayé d'appliquer cette méthode qui permet de doser très rapidement certains éléments à la séparation du vanadium; mais la très faible solubilité du vanadate d'ammoniaque l'empêche d'être pratique. Dans le cas de l'acide sulfurique, par exemple, il suffit de deux ou trois lavages pour enlever complètement cet acide, alors que, pour le vanadium, après un très grand nombre de lavages, on retrouve encore de l'acide vanadique.

» En dirigeant mes recherches d'un autre côté, j'ai observé que le procédé qui a servi à Sefström [2] à découvrir le vanadium dans les fers de Suède pouvait être rendu quantitatif. Les aciers et les fers au vanadium, comme on le sait, laissent, après l'attaque par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, un résidu noir formé notamment de carbone graphitique, de silice et d'un peu de vanadium.

» Or, si l'on évite toute cause d'oxydation, le vanadium reste tout entier dans le résidu à l'*état métallique;* il n'est pas possible d'en retrouver la moindre trace, ni dans la liqueur surnageante, ni dans les gaz produits pendant l'attaque.

» Il en résulte, par suite, un mode de dosage du vanadium dans les alliages qui s'attaquent facilement par l'acide chlorhydrique.

» Pour éviter le plus possible les causes d'oxydation, il convient de prendre l'acide chlorhydrique comme agent d'attaque, de préférence à l'acide sulfurique, et de ne l'employer qu'en quantité juste suffisante pour dissoudre tout l'alliage. Le mélange $Fe^2Cl^4 + 2HCl$ joue quelquefois en présence de l'oxygène de l'air le rôle du chlorure ferrique. La fiole dont on se sert peut être fermée par un bouchon muni d'une soupape. Il n'est pas nécessaire d'opérer dans un courant d'acide carbonique.

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, 1901, 2e semestre, p. 686.
(2) *Ann. de Chim. et Phys.,* 3e série, t. XLVI, 1831, p. 105.

» On peut attaquer l'alliage par le chlorure double de cuivre et de potassium qui a été si heureusement employé par MM. Carnot et Goutal [1] pour étudier à quel état se trouvent certains éléments dans les fontes, les fers et les aciers. L'attaque est un peu plus lente avec ce dernier réactif.

MODE OPÉRATOIRE.

» I. *Alliages qui s'attaquent facilement par l'acide chlorhydrique.* — Attaquer l'alliage en copeaux avec de l'acide chlorhydrique ($d = 1,17$) étendu de cinq fois son poids d'eau ou par du chlorure double de cuivre et de potassium. Pour 1^g d'alliage, prendre 5^{cm^3} d'acide ou 5^g de sel. Chauffer. En 2 ou 3 heures, l'attaque est terminée.

» Filtrer, laver à fond pour séparer tout le fer; sécher, calciner dans une capsule de platine tarée, chasser la silice par quelques gouttes d'acide fluorhydrique. Chauffer ensuite à 350° jusqu'à poids constant. A cette température, le vanadium est entièrement transformé en acide vanadique. Si l'on chauffait à une température trop élevée, l'acide vanadique perdrait de l'oxygène.

» Le poids obtenu peut être considéré comme de l'acide vanadique pur, si l'opération a été bien faite. Pour s'assurer qu'il ne reste pas de fer avec le vanadium dans le cas soit d'une attaque incomplète, soit de la présence de composés (silicates...) inattaquables par l'acide chlorhydrique, on redissout le contenu de la capsule avec la plus petite quantité possible d'acide sulfurique étendu. On traite par l'hydrogène sulfuré et l'on ajoute en même temps quelques gouttes d'ammoniaque pour précipiter le fer.

» S'il y avait un précipité appréciable de sulfure de fer, on pourrait : soit doser le fer en filtrant rapidement et en lavant avec les précautions d'usage le sulfure obtenu, puis en l'oxydant avec quelques gouttes d'acide nitrique et en calcinant ; soit peser à nouveau l'acide vanadique en évaporant à sec le sulfovanadate d'ammoniaque et en le maintenant à 350° jusqu'à poids constant. Dans le cas où le précipité est excessivement faible, ce que j'ai toujours trouvé, toutes ces opérations seraient inutiles.

Résultats obtenus.

Teneur en vanadium déterminée :		
par fusion avec la soude pour 100.	par attaque avec HCl pour 100.	par attaque avec le chlorure double pour 100.
0,13	0,15	0,14
0,20	0,20	0,18
0,41	0,36	0,36

» II. *Alliages qui ne s'attaquent pas facilement par l'acide chlorhydrique.* — Traiter l'alliage en copeaux par l'acide nitrique. Séparer le cuivre s'il y a lieu par électrolyse en solution nitrique.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, 2e semestre, p. 75, 148, 213; t. CXXVI, 1898, 1er semestre, p. 1240; t. CXXVIII, 1899, 1er semestre, p. 207; t. CXXXI, 1900, 2e semestre, p. 92.

» La solution dans laquelle on a dosé le cuivre est évaporée à sec, redissoute par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et traitée par l'hydrogène sulfuré. On ajoute quelques minutes après avoir fait passer le courant de H^2S et, tout en continuant à faire passer ce gaz, de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour précipiter le fer, l'alumine.... On filtre rapidement avec les précautions d'usage et l'on évapore à sec le sulfovanadate que l'on amène à poids constant à 350° dans une capsule tarée. J'ai constaté qu'à cette température le sulfovanadate se transformait complètement en acide vanadique. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'éthérification des hydracides*. Note de M. **A. Villiers**, présentée par M. H. Moissan.

« *Hydracides et alcool ordinaire*. — Les résultats publiés en 1880 sur l'éthérification des hydracides, et ceux que j'ai obtenus dans de nouveaux dosages effectués 25 ans après la préparation des mélanges d'acides et d'alcool, présentent, relativement aux limites d'éthérification, un certain nombre d'anomalies qui peuvent être attribuées à deux causes différentes :

» La première est l'existence d'hydrates formés par les hydracides, et qui se distinguent de ceux de l'acide sulfurique par la dissociation qu'ils éprouvent sous l'influence de la chaleur.

» La seconde est la production de l'éther ordinaire, avec mise en liberté d'eau. Cette production est d'autant plus abondante que la température est plus élevée, contrairement à ce que l'on observe pour l'acide sulfurique, pour lequel la température n'influe que sur la vitesse de formation de l'éther, et non sur sa proportion finale ([1]). Cette différence est due à l'état de dissociation plus ou moins avancé des hydrates.

» La production de l'éther ordinaire dépend aussi de la nature de l'hydracide. Avec l'acide chlorhydrique, il ne se forme que peu d'éther à la température de 100°. A la température ordinaire, et même à 44°, il ne s'en forme pas, tout au moins en quantité suffisante pour qu'on puisse en percevoir l'odeur. Cette production est, au contraire, abondante à 100°, avec les acides bromhydrique et iodhydrique. On la constate nettement aussi à 44°. C'est avec le premier de ces deux acides que la proportion est la plus considérable, et l'emploi de l'acide bromhydrique constituerait même un excellent procédé de préparation de l'éther, si l'on ne disposait de méthodes plus avantageuses. A la température ordinaire, l'éther se produit encore en quantité notable avec ce dernier, au bout d'un temps suffisant, aussi bien dans l'éthérification directe que dans la décomposition inverse de l'acide bromhydrique par l'eau. J'ai constaté sa présence

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1452.

même dans des mélanges initiaux d'éther bromhydrique et d'alcool contenant une proportion d'eau suffisante pour que la décomposition de l'éther soit totale, et dans lesquels cette saponification s'était terminée complètement après 25 ans à la température ordinaire.

» D'autre part, en l'absence de l'eau, les hydracides peuvent bien réagir, plus ou moins rapidement, sur l'éther ordinaire, mais cette action est complètement arrêtée par la présence d'une petite quantité d'eau, soit que cette dernière préexiste dans le mélange initial, soit qu'elle provienne de l'éthérification et cette limite d'hydratation est bien inférieure à celle à partir de laquelle l'acide n'agit plus sur l'alcool lui-même. Il en résulte qu'au delà de ce degré d'hydratation, l'éther joue le rôle d'un corps inerte dans le mélange; mais sa production a pour conséquence une augmentation de la proportion de l'eau.

» Il est facile de voir quels doivent être les effets résultant de la production des hydrates dissociables et de la formation de l'éther.

» 1° *L'éthérification cesse à partir d'une certaine dilution.* — Ce fait, qui est dû à une perte d'énergie due à la formation des hydrates les plus avancés, avait déjà été constaté dans mes premiers essais. Il est confirmé par les nouveaux dosages. Cependant pour un certain nombre de mélanges d'acide chlorhydrique et d'alcool contenant de l'eau dans leur composition initiale, dans lesquels la lenteur de l'éthérification ne m'avait pas permis de constater autrefois d'éthérification sensible à la température ordinaire, après une période de près de 2 ans, les derniers essais montrent qu'ils correspondent cependant à une hydratation inférieure à celle à laquelle l'acide chlorhydrique n'agit plus sur l'alcool.

» 2° *La limite d'éthérification n'est pas indépendante de la température.* — La dissociation des hydrates d'acide, en effet, résultant de l'échauffement tend à élever cette limite. Par contre, la production de l'éther, plus abondante à chaud, tend à l'abaisser; mais la première cause est prédominante. J'ai constaté autrefois que la limite à 100° était supérieure à la limite à 44°; les nouvelles analyses montrent que la limite à la température ordinaire est inférieure à la limite à 44°. C'est ainsi que pour un mélange $HBr + 10C^2H^6O$, par exemple, la proportion finale d'acide éthérifié est égale à 53 à la température ordinaire, à 60 à 44°, à 80 à 100°.

» 3° *Les limites d'éthérification des hydracides sont différentes.* — La nature et l'état de dissociation des hydrates que forment les trois hydracides peuvent influer sur leurs limites respectives; mais c'est surtout à l'inégale production de l'éther ordinaire que les différences observées paraissent devoir être attribuées. Les limites croissent dans un ordre inverse de celui suivant lequel on peut ranger les hydracides au point de vue de leur apti-

tude à former l'éther ordinaire, en présence de l'alcool, et les résultats actuels correspondant à la température ordinaire confirment les indications obtenues autrefois pour des températures plus élevées.

» J'ai trouvé, par exemple, pour trois mélanges restés homogènes après éthérification et renfermant 1^{mol} d'acide pour 10^{mol} d'alcool, les limites suivantes :

	A la temp. ordinaire.	A 44°.	A 100°.
Acide bromhydrique	53,1	60,0	80,1
» iodhydrique	59,7	69,9	85,5
» chlorhydrique	»	»	96,7

» Pour l'acide chlorhydrique, les limites à la température ordinaire et à 44° n'ont pas été atteintes. La proportion éthérifiée s'élève actuellement à 66,8, après 25 ans à la température ordinaire; elle était égale à 73,4 après 221 jours à 44°.

» 4° Mais là ne s'arrêtent pas les conséquences de l'existence d'hydrates dissociables et de la production, en quantité variable, de l'éther ordinaire. Je montrerai dans une prochaine Note que deux systèmes initiaux identiques peuvent tendre vers des équilibres différents, suivant les variations de température qu'ils ont pu subir avant d'être maintenus à une même température finale. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène*. Note de M. P. **Freundler**, présentée par M. H. Moissan.

« Le *monobenzoylhydrazobenzène*, $C^6H^5 - Az - Az\begin{cases} CO.C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases}$, dont l'existence a d'abord été mentionnée par M. Rassow [1], a été décrit récemment par MM. Biehringer et Busch [2]; ces auteurs le préparent en traitant une solution alcoolique d'hydrazobenzène par le chlorure de benzoyle en présence de chaux éteinte.

» Ce composé s'obtient plus facilement et avec un rendement presque théorique en effectuant la benzoylation en solution pyridique :

» 60^g d'hydrazobenzène sont dissous dans 100^g de pyridine desséchée sur de l'anhy-

---

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, 2e série, t. LXIV, p. 136.

(2) *Berichte*, t. XXXVI, p. 139

dride phosphorique; la liqueur est ensuite additionnée peu à peu, sans réfrigération extérieure, de 55g de chlorure de benzoyle. Ceci fait, on abandonne la masse à elle-même pendant quelques heures, puis on la verse dans environ 1l d'eau. Le dérivé benzoylé se précipite sous la forme d'une huile qui se concrète rapidement; on essore le magma cristallin, on le broie avec de l'eau, on l'essore de nouveau et on le sèche à basse température ou dans le vide sec. Le benzoylhydrazobenzène ainsi préparé fond, sans autre purification, à 135°-136° (au lieu de 138°-139°). Le rendement est de 90g, soit environ 96 pour 100 de la théorie.

» Le monobenzoylhydrazobenzène existe sous deux modifications parfaitement caractérisées, dont l'une fond à 138°-139° et s'obtient par cristallisation dans l'alcool, l'acétone ou l'acide acétique (c'est celle qui a été décrite par MM. Biehringer et Busch).

» L'autre se dépose au sein du chloroforme, de l'éther de pétrole ou du benzène, sous la forme de tables prismatiques qui fondent à 126°; chauffée à 90°, elle se transforme sans perdre de poids dans la modification fusible à 138°. Le même phénomène a lieu spontanément à froid, mais il se produit alors très lentement, souvent au bout de quelques mois. Je me propose de voir s'il s'agit d'une isomérie ou simplement d'un dimorphisme cristallin.

» Lorsqu'on effectue la benzoylation de l'hydrazobenzène comme il est dit plus haut, mais en employant un excès de chlorure de benzoyle, on obtient un mélange de monobenzoylhydrazobenzène et de *dibenzoylhydrazobenzène;* ce mélange fond, suivant les cas, de 136° à 142° et même au-dessus; il est assez difficile à dédoubler. On obtient, au contraire, facilement le dérivé dibenzoylé en traitant à chaud le monobenzoylhydrazobenzène par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine sèche. Dans ces conditions, *il ne se forme pas trace de dérivé benzidinique.*

» 28g de monobenzoylhydrazobenzène sont dissous dans 40g de pyridine sèche; cette solution est additionnée d'un seul coup de 16g de chlorure de benzoyle, puis chauffée au bain-marie pendant quelques heures. On précipite ensuite le produit par l'eau, on le broie après solidification avec un peu d'alcool froid, et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool bouillant ou dans l'acétone. Le rendement est de 26g à 28g.

» Le dibenzoylhydrazobenzène

$$\begin{matrix} C^6H^5.CO \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!Az - Az\!<\!\!\begin{matrix} CO.C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

se présente sous la forme de petits prismes durs, peu solubles dans les dissolvants usuels; il fond à 161°-162°(1). La soude alcoolique le saponifie à

(1) Dans une Note parue il y a un an environ (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1509),

chaud en donnant de l'acide benzoïque et de l'hydrazobenzène. La composition de ce dérivé a, d'ailleurs, été contrôlée par l'analyse et par l'ébullioscopie en solution acétonique.

» MM. Biehringer et Busch ont essayé de préparer ce dérivé dibenzoylé en traitant l'hydrazobenzène par le chlorure de benzoyle en présence de soude à 10 pour 100; ils ont obtenu dans ces conditions un mélange de benzidines mono- et dibenzoylées et d'un produit fusible à 161°, qu'ils ont considéré comme de la benzanilide. J'ai répété cette expérience en me plaçant dans des conditions identiques et j'ai constaté que la substance qui fond à 161° est du dibenzoylhydrazobenzène et non de la benzanilide; on peut en effet la dédoubler en hydrazobenzène et en acide benzoïque. Il ne m'a pas été possible de déceler la benzanilide parmi les produits de la réaction.

» La méthode décrite plus haut m'a permis également de préparer le *monobenzoyl-o-hydrazotoluène* que MM. Biehringer et Busch n'avaient pu obtenir par un autre procédé. Cette substance cristallise en prismes fusibles à 123°,5-124°, solubles dans l'alcool chaud.

» La préparation de ces dérivés benzoylés m'a conduit à examiner de plus près le mécanisme de la benzoylation en présence de pyridine. J'ai constaté que, lorsqu'on mélange d'abord la pyridine avec le chlorure de benzoyle, on obtient des résultats aussi satisfaisants que lorsqu'on fait tomber le chlorure dans la solution pyridique du produit à benzoyler. Ce mélange, dont la formation est accompagnée d'un notable dégagement de chaleur, conserve son pouvoir de benzoylation pendant 2 ou 3 jours et même plus, à condition qu'il soit rigoureusement à l'abri de l'humidité de l'air; dans ce cas, il ne se dépose pas de chlorhydrate de pyridine [1].

» Ces faits s'accordent très bien avec l'existence d'une combinaison moléculaire, d'un *chlorobenzoate de pyridine*, $C^5H^5Az\begin{cases}Cl\\CO.C^6H^5\end{cases}$. Cette idée de combinaison moléculaire a d'ailleurs été déjà formulée, notamment par MM. Einhorn et Hollandt [2], auxquels on doit la découverte de cette

j'avais indiqué que le dibenzoylhydrazobenzène fondait vers 138° environ; j'ai reconnu depuis que ce point de fusion, d'ailleurs très approximatif, correspondait à un mélange de dérivés mono- et dibenzoylés, et non au dérivé dibenzoylé pur.

(1) Quant à la coloration violette que prend la liqueur, je l'attribue à une impureté de la pyridine et je me propose, du reste, de vérifier l'exactitude de cette manière de voir.

(2) *Ann. Chem.*, t. CCCI, p. 95.

méthode de benzoylation; elle a été combattue récemment par M. Wedekind [1], mais les faits qui viennent d'être résumés ici me semblent apporter une preuve décisive en sa faveur. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action de l'acide abiétique sur les ferments.* Note de M. **Jean Effront**, présentée par M. H. Moissan.

« En étudiant l'action de l'acide abiétique sur les micro-organismes, nous avons constaté que ce produit agissait très différemment, selon que le milieu nutritif était ensemencé avec une seule ou plusieurs espèces de ferments.

» Les ferments lactiques, butiriques, levures de bière, etc. peuvent être cultivés isolément dans des moûts de grains additionnés de 1 pour 1000 d'acide abiétique, sans que son action se manifeste, soit sur le développement, soit sur les produits formés.

» Un tout autre résultat est obtenu avec la même dose d'acide abiétique, si le milieu nutritif est ensemencé avec deux ou plusieurs espèces de ferments. Dans ce cas, il se produit une sélection, et l'on obtient un développement de l'espèce qui, par le plus grand nombre de ses individus, prédominait au début dans le liquide nourricier.

» C'est ainsi que, quand on ensemence avec une forte dose de levure et un peu de ferment lactique un moût additionné d'acide abiétique, on obtient une reproduction très abondante de la levure, sans développement des ferments lactiques; un résultat contraire est obtenu quand on renverse les proportions de levure et de ferment lactique.

» L'action de l'acide abiétique peut être mise en évidence par l'expérience suivante :

» On prélève deux échantillons A et B, de 1^{l} chacun, d'une solution de mélasse neutralisée par l'acide sulfurique, stérilisée, et de 1,080 de densité. A chaque échantillon, on ajoute 5^{g} de levure de bière pure et 5^{cm^3} d'une culture de ferment lactique.

» Le flacon A reçoit $0^{g},5$ d'acide abiétique dissous dans 5^{cm^3} de potasse au quart normale.

» Dans le flacon B, on ajoute de l'eau et de la potasse en quantité suffisante pour amener le liquide au même volume et au même degré d'alcalinité que A.

» La fermentation est conduite à la température de 30° C et s'arrête dans les flacons après environ 45 heures.

---

[1] *Berichte*, t. XXXIV, p. 2070.

» L'analyse de ceux-ci donne les chiffres suivants :

	A avec acide abiétique.	B témoin.
Densité	1,026	1,033
Acidité H^2SO^4 par litre	0,51	6,45
Alcool pour 100	7,8	6,4
Levure grammes	14,15	7,8

» Le non-développement des ferments dans le flacon A doit être attribué au précipité très fin qui se produit dans le liquide par l'addition de l'acide abiétique. Ce précipité enveloppe chacun des bâtonnets lactiques d'un grand nombre de cellules de levure et crée ainsi pour ces dernières un champ d'action très favorable à leur développement.

» L'acide abiétique peut être remplacé dans ces expériences par de la colophane, à condition que cette substance soit exempte de produits volatils, qui exercent une action très défavorable.

» Les observations faites sur le mode d'action de la colophane ont donné lieu à différentes applications pratiques.

» Par l'emploi de la colophane, on supprime, dans les distilleries de mélasses, la stérilisation ainsi que l'acidification des moûts; on fermente avec une quantité de levure très réduite, on augmente le rendement en alcool et l'on accroît considérablement la teneur des salins en carbonates.

» Des résultats très appréciables sont également obtenus en brasserie, et l'emploi de la colophane est appelé à se généraliser dans toutes les branches de l'industrie des fermentations, par suite de son efficacité comme préservatif contre les infections. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques combinaisons de chlorure d'or et de pyridine.* Note de M. **Maurice François**, présentée par M. Henri Moissan.

« Le chloraurate de pyridine $C^5H^5AzHCl, AuCl^3$ est, à ma connaissance, la seule combinaison connue d'or et de pyridine. Il cristallise de ses solutions en aiguilles d'un jaune foncé; j'ai vérifié sa formule et déterminé son point de fusion que j'ai trouvé de 304°.

» Au cours de ce travail, j'ai constaté qu'il existe d'autres combinaisons de pyridine et de chlorure d'or; en particulier, une de formule $C^5H^5AzAuCl^3$ qui se produit à partir du chloraurate de pyridine par perte

d'acide chlorhydrique, comme le chlorure de platinopyridyle ammonium $(C^5H^5Az)^2PtCl^4$ se produit aux dépens du chloroplatinate de pyridine $(C^5H^5AzHCl)^2PtCl^4$ dans la réaction d'Anderson. Si le mécanisme de la réaction est le même pour les sels de platine et les sels d'or, la transformation du chloraurate se fait plus facilement, se produit même à froid, alors qu'il faut une ébullition prolongée pour transformer le chloroplatinate.

» $C^5H^5Az.AuCl^3$. — Si, à 1^g de chloraurate de pyridine, $C^5H^5AzHCl.AuCl^3$, on ajoute 350^{cm^3} d'eau froide, puis qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition, on voit, à mesure que le liquide s'échauffe, le chloraurate jaune se transformer en une matière beaucoup plus pâle qui se dissout rapidement. Par refroidissement lent, il se dépose un corps jaune pâle en cristaux microscopiques qui est recueilli après 24 heures, essoré à la trompe sans lavage et séché sur l'acide sulfurique.

» L'analyse conduit à la formule $C^5H^5AzAuCl^3$.

» On voit que la réaction est en tout semblable, sauf la rapidité, à la réaction d'Anderson; la perte d'acide chlorhydrique se fait seulement beaucoup plus facilement.

» En effet, ce composé $C^5H^5AzAuCl^3$ se forme encore lentement par action de l'eau froide sur le chloraurate $C^5H^5AzHCl.AuCl^3$. Sur 1^g de celui-ci, on verse 25^{cm^3} d'eau; après 4 jours, on renouvelle le liquide et ainsi cinq à six fois; on constate au microscope que les cristaux jaune foncé du chloraurate ordinaire sont moins nombreux après chaque addition d'eau et sont remplacés peu à peu par des cristaux jaune pâle très distincts des premiers. Cette réaction se comporte à froid comme une décomposition limitée et les cristaux produits, toujours microscopiques, ont des formes très nettes.

» Par une autre voie, on obtient ce composé à l'état amorphe quand on précipite une solution aqueuse diluée de pyridine par une quantité insuffisante de chlorure d'or: par exemple, une solution de 5^g de pyridine dans 1000^{cm^3} d'eau par une solution de 4^g de chlorure d'or brun dans 50^{cm^3} et quand on recueille aussitôt le précipité sans le laisser en contact avec son eau mère.

» Le composé $C^5H^5Az.AuCl^3$ est d'un jaune beaucoup plus pâle que le chloraurate ordinaire; il ne cristallise pas en aiguilles, mais en tables. Il se transforme en chloraurate ordinaire, lentement à froid, immédiatement à chaud, lorsqu'on le met en contact avec de l'acide chlorhydrique dilué, ou mieux avec du chlorure d'or et de l'acide chlorhydrique.

» $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$. — Lorsque l'on verse sur du chlorure d'or sec $AuCl^3$ un excès de pyridine sèche, il se produit un échauffement considérable et il se forme un corps orangé qui se dissout à chaud dans l'excès de pyridine et se dépose cristallisé par refroidissement. Ce corps répond à la formule $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$. Sa préparation exige quelques précautions; on doit partir de pyridine complètement exempte d'eau et de chlorure d'or très sec, chauffé récemment et assez longtemps à 110°-120°. On place donc dans un tube à essais, 1^g de chlorure d'or brun, on le dessèche à 110° et l'on ajoute, après refroidissement, 5^g de pyridine sèche; on chauffe jusqu'au voisinage de l'ébullition, ce qui produit une dissolution complète; on bouche bien le tube. Par refroidissement, il se dépose des cristaux rouge orangé. Après quelques heures, le liquide

surnageant est décanté et la bouillie cristalline restante est jetée sur une plaque de porcelaine poreuse, que l'on renferme aussitôt dans un exsiccateur de petite dimension, contenant de la potasse solide.

» L'analyse conduit à la formule $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$.

» Ce corps est formé de petits cristaux fragiles rouge orangé. Sec, il se conserve bien et ne perd pas de son poids à l'air. Si on le chauffe à 100°, il perd de la pyridine et se transforme en une matière jaune pâle amorphe qui n'est autre que le corps $C^5H^5AzAuCl^3$ décrit plus haut; chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'or, il régénère le chloraurate ordinaire.

» Laissé au contact de son eau mère dans un tube ouvert ou mal bouché, il se transforme en quelques jours en une matière cristalline jaune pâle qui n'est pas une modification allotropique du composé orangé, car sa teneur en or est différente; c'est un hydrate. Il est impossible d'isoler l'eau en nature d'une telle combinaison, mais nous avons constaté que si l'on fait la préparation du composé $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$ dans un tube scellé avec des produits absolument secs, la transformation jaune ne se produit pas, tandis qu'au contraire, si, dans la préparation, on remplace la pyridine sèche par de la pyridine contenant $\frac{1}{10}$ d'eau, l'on n'obtient pas de cristaux rouge orangé, mais le composé jaune. Enfin, la somme de l'or, du chlore et de la pyridine dosés avec soin, est inférieure à la prise d'essai et donne l'eau par différence.

» $(C^5H^5Az)^2.AuCl^3.H^2O$. — L'hydrate dont je viens de signaler la formation a pour composition $(C^5H^5Az)^2AuCl^3.H^2O$; il est en tables microscopiques. On l'obtient beaucoup plus facilement et en cristaux volumineux par l'action d'une solution aqueuse de pyridine à 10 pour 100 sur le chloraurate $C^5H^5AzHCl, AuCl^3$. On chauffe 40^{cm^3} de solution de pyridine à 10 pour 100 avec 2^g de chloraurate de pyridine; tout se dissout; par refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes volumineux, qui sont recueillis sur une plaque poreuse sans lavage et séchés sur la potasse. Le rendement est $1^g,700$. L'analyse conduit à la formule $(C^5H^5Az)^2AuCl^3H^2O$.

» Comme le précédent, il perd son eau et la moitié de sa pyridine par l'action d'une température de 100°, en donnant le corps $C^5H^5Az.AuCl^3$ et il retourne à l'état de chloraurate ordinaire par l'acide chlorhydrique et le chlorure d'or.

» *Conclusions.* — Ainsi, le chloraurate de pyridine $C^5H^5AzHCl.AuCl^3$ n'est stable qu'en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure d'or. Par l'action de l'eau chaude, il donne très facilement un composé $C^5H^5AzAuCl^3$. Il existe également un composé $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$ qui a été préparé anhydre et hydraté.

» La production constante du composé $C^5H^5AzAuCl^3$ aux dépens des autres combinaisons de pyridine et de chlorure d'or par action de l'eau ou de la chaleur est remarquable; elle montre quelle est la stabilité de ce composé qui doit être rangé dans les composés ammoniés au même titre que le chlorure de platinopyridyleammonium produit aux dépens du chloroplatinate de pyridine dans la réaction d'Anderson. »

THERMOCHIMIE. — *La substitution phénylée dans les phénylméthanes, leurs carbinols et chlorures.* Note de M. **Jules Schmidlin.**

« C'est un problème intéressant pour l'étude de la constitution des composés organiques que celui des travaux moléculaires, représentés par la chaleur dégagée ou absorbée dans les phénomènes de substitution et, en particulier, pour la substitution des carbures d'hydrogène entre eux et avec l'hydrogène. En général, on mesure cette chaleur de substitution par une méthode indirecte, découverte en 1865 (1) par M. Berthelot, qui l'a déduite de la différence entre les chaleurs de formation des composés par leurs éléments, celles-ci étant elles-mêmes calculées d'après les chaleurs de combustion.

» J'ai cru devoir reprendre l'étude des substitutions phénylées déjà abordée par Stohmann; j'ai d'ailleurs poussé plus loin mes recherches sur le tétraphénylméthane et les chlorures de la série des phénylméthanes. Tous les produits ont été analysés.

» Première série : Phénylméthanes. — *Toluène :* $C^6H^5CH^3 = 92$. — État liquide; point d'ébullition, 110°,2; 760^{mm},5.

Chaleur de combustion : (6 exp.) (2). 937^{Cal},4 à vol. const. 938^{Cal},5 à press. const.
Chaleur de formation : $7C + 8H = C^6H^5CH^3$ liquide........ -2^{Cal},4

» *Diphénylméthane :* $(C^6H^5)^2CH^2 = 168$. — État solide; point de fusion, 26°,5.
» Préparé d'après les indications données par E. et O. Fischer, rectifié à 262°-263°.

Chaleur de combustion : (11 exp.). 1658^{Cal},2 à vol. const. 1659^{Cal},9 à press. const.
Chaleur de formation : $13C + 12H = (C^6H^5)^2CH^2$ solide.. -20^{Cal},0

» *Triphénylméthane :* $(C^6H^5)^3CH = 244$. — État solide; point de fusion, 93°.
» Suivant les indications de E. et O. Fischer, on a préparé ce corps et purifié par rectification à 358°-360°.

Chaleur de combustion : (10 exp.). 2385^{Cal},1 à vol. const. 2387^{Cal},3 à press. const.
Chaleur de formation : $19C + 16H = (C^6H^5)^3CH$ solide ... -43^{Cal},6

» *Tétraphénylméthane :* $(C^6H^5)^4C = 320$. — État solide; point de fusion, 283°.
» Une méthode récemment publiée par Ullmann et Münzhuber m'a fourni le pro-

(1) *Annales de Chimie et Physique,* 4e série, t. VI, p. 342.
(2) Dans toutes les expériences de combustion, il est indispensable de tenir compte de la dose d'hydrogène, souvent notable, que contient l'oxygène comprimé.

duit, qui a été sublimé deux fois, puis cristallisé dans la benzine.

Chaleur de combustion : (5 exp.). $3101^{Cal},2$ à vol. const. $3104^{Cal},1$ à press. const.
Chaleur de formation : $25C + 20H = (C^6H^5)^4C$ solide..... $-56^{Cal},6$

» Deuxième série : Phénylcarbinols. — *Alcool benzylique :* $C^6H^5.CH^2OH = 108$. — État liquide, point d'ébullition : 206°.

Chaleur de combustion : (5 exp.)... $890^{Cal},9$ à vol. const. $891^{Cal},8$ à press. const.
Chaleur de formation : $7C + 8H + O = C^6H^5CH^2OH$ liq... $+ 44^{Cal},3$

» *Diphénylcarbinol :* $(C^6H^5)^2.CHOH = 184$. — État solide, point de fusion : 66°.

» Préparé d'après la méthode de Zagoumenny, distillé et cristallisé plusieurs fois dans l'eau.

Chaleur de combustion : (8 exp.). $1612^{Cal},5$ à vol. const. $1613^{Cal},9$ à press. const.
Chaleur de formation : $13C + 12H + O = (C^6H^5)^2CHOH$ sol. $+ 26^{Cal},0$

» *Triphénylcarbinol :* $(C^6H^5)^3.COH = 260$. — État solide, point de fusion : 162°.

» Trois échantillons de cette substance produits par différentes réactions ont servi pour les mesures.

Chaleur de combustion : (13 exp.). $2340^{Cal},0$ à vol. const. $2342^{Cal},0$ à press. const.
Chaleur de formation : $19C + 16H + O = (C^6H^5)^3COH$ sol. $+ 1^{Cal},7$

» Troisième série : Chlorures des phénylméthanes. — *Chlorure benzylique :* $C^6H^5.CH^2Cl = 126,5$. — État liquide, point d'ébullition : 177°.

Chaleur de combustion : (7 exp.)... $885^{Cal},7$ à vol. const. $886^{Cal},6$ à press. const.
Chaleur de formation : $7C + 7H + Cl = C^6H^5CH^2Cl$ liq... $+ 19^{Cal},9$

» *Chlorure de diphénylméthane :* $(C^6H^5)^2CHCl = 202,5$. — État solide, point de fusion : 15°.

» Obtenu d'après les indications de Engler et Bethge.

Chaleur de combustion : (7 exp.). $1615^{Cal},9$ à vol. const. $1617^{Cal},3$ à press. const.
Chaleur de formation : $13C + 11H + Cl = (C^6H^5)^2CH.Cl$ sol. $- 7^{Cal},0$

» *Chlorure de triphénylméthane :* $(C^6H^5)^3.CCl = 278,5$. — État solide, point de fusion : 109°.

» Le procédé décrit par Gomberg a fourni cette substance, qui a été recristallisée dans la benzine.

Chaleur de combustion : (8 exp.). $2346^{Cal},5$ à vol. const. $2348^{Cal},5$ à press. const.
Chaleur de formation : $19C + 15H + Cl = (C^6H^5)^3.CCl$ sol. $- 34^{Cal},4$

» La Table suivante contient les chaleurs de combustions moléculaires trouvées dans ces recherches, de même celles trouvées par Stohmann, *f* signifie la chaleur de

formation; Δf représente la différence entre les chaleurs de formation qui correspond à la fixation de $[+C^6+H^4]$.

	Chaleurs de combustion moléculaire à pression constante		Chaleur de formation	
	trouvée.	Stohmann.	f.	Δf.
Première série : PHÉNYLMÉTHANES.				
Toluène $C^6H^5CH^3$	938,5	933,8	− 2,4	−17,6
Diphénylméthane $(C^6H^5)^2CH^2$	1659,9	1655,7	−20,0	−23,6
Triphénylméthane $(C^6H^5)^3CH$	2387,3	2380,4	−43,6	−13,0
Tétraphénylméthane $(C^6H^5)^4C$	3104,1	»	−56,6	
Deuxième série : PHÉNYLCARBINOLS.				
Alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$	891,8	895,3	+44,3	−18,3
Diphénylcarbinol $(C^6H^5)^2CHOH$	1613,9	1616,0	+26,0	−24,3
Triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3COH$	2342,0	2341,8	+ 1,7	
Troisième série : CHLORURES.				
Chlorure benzylique $C^6H^5CH^2Cl$	886,6	»	+19,9	−26,9
Chlorure de diphénylméthane $(C^6H^5)^2CHCl$	1617,3	»	− 7,0	−27,4
Chlorure de triphénylméthane $(C^6H^5)^3CCl$	2348,5	»	−34,9	

» Ces chiffres permettent de concevoir quelques généralités. L'effet thermique de la substitution phénylée n'est pas constant, mais varie suivant le caractère du corps dans lequel la substitution a lieu. Le groupe phényle étant de caractère négatif trouve d'autant plus de résistance pour entrer dans les corps de ces séries que ceux-ci sont plus négatifs.

» Mais les groupes phényls étant négatifs produisent aussi une résistance contre l'introduction des éléments négatifs, qui est d'autant plus sensible que le caractère négatif du substituant est plus prononcé.

	Cal		Cal
$C^6H^5CH^3 + O = C^6H^5CH^2OH$	+46,7	$C^6H^5CH^3 + Cl - H = C^6H^5CH^2Cl$.	+22,3
$(C^6H^5)^2CH^2 + O = (C^6H^5)^2CHOH$	+46,0	$(C^6H^5)^2CH^2 + Cl - H = C^6H^5CHCl$.	+13,0
$(C^6H^5)^3CH^3 + O = (C^6H^5)^3COH$	+45,3	$(C^6H^5)^3CH + Cl - H = C^6H^5CCl$	+ 9,2

» La Table démontre que les quantités de chaleur qui répondent, d'une part, à la fixation d'un atome d'oxygène pour former les carbinols et, d'autre part, les chaleurs correspondant à la substitution de l'hydrogène par le chlore vont en diminuant à mesure que le nombre des groupes phényles dans la molécule augmente. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des éthers nitreux et nitriques.* Note de MM. L. **Bouveault** et A. **Wahl**, présentée par M. A. Haller.

« *Éthers nitriques.* — On prépare les éthers nitriques en faisant réagir sur les alcools l'acide nitrique, soit concentré en milieu sulfurique refroidi, soit étendu à chaud.

» Dans les deux cas, il est indispensable de se placer dans des conditions de concentration et de température parfaitement définies et variables pour chaque alcool.

» Ces deux méthodes échouent d'ailleurs tout à fait quand on veut préparer le nitrate d'un alcool à poids moléculaire élevé. En liqueur sulfurique la réaction, lente au début, devient tumultueuse tout à coup; l'acide nitrique étendu et chaud donne surtout naissance à des produits d'oxydation avec formation de vapeurs nitreuses; l'addition de nitrate d'urée ne réussit pas à conjurer cet inconvénient.

» Nous avons constaté que l'acide *réel* de M. Franchimont provoque l'éthérification de tous les alcools primaires à froid et dans d'excellentes conditions de rendement.

» On laisse tomber goutte à goutte une partie d'alcool dans 3 d'acide nitrique réel refroidi de manière à ce que la température du milieu reste comprise entre 0° et 5°; le dégagement de chaleur est médiocre. Les alcools inférieurs donnent une solution homogène; avec les termes supérieurs, le produit se sépare en deux couches. On verse le tout sur de la glace, on rassemble à l'éther, on lave à l'eau et au carbonate de sodium, de nouveau à l'eau, puis, après avoir chassé l'éther au bain-marie, on distille sous pression réduite.

» Le *nitrate d'isoamyle* se forme ainsi avec un rendement intégral; il bout à 147°-148° et avait déjà été obtenu par Hoffmann (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXIII, p. 376).

» Le *nitrate d'octyle normal,* obtenu avec un rendement de 90 pour 100, bout à 110°-112° sous 20^{mm} et possède une odeur éthérée $d_0^4 = 0,975$.

» Le *nitrate de décyle normal* est, comme tous les précédents, un liquide incolore, il bout à 127°-128° sous 11^{mm} $d_0^4 = 0,951$.

Le *nitrate de myristyle* bout à 175°-180° sous 12^{mm} avec une légère décomposition; il se solidifie dans la glace. Il est peu soluble dans l'alcool ordinaire.

» Tous ces éthers, traités par la potasse alcoolique, régénèrent l'alcool primitif en fournissant du nitrate de potassium.

» L'action de l'acide nitrique réel sur les alcools secondaires donne, en opérant

comme nous venons de l'indiquer, des résultats, tout à fait différents. Son rôle est exclusivement oxydant; il se produit l'acétone correspondante et des vapeurs nitreuses, qui restent dissoutes dans le mélange et provoquent pour une faible portion les transformations de l'acétone en monoxime de dicétone α (Pouzio, *Gaz. chim. it.*, 1901, t. I, p. 401). Nous avons ainsi transformé l'alcool caprylique secondaire de l'huile de ricin en méthylhexylcétone avec un rendement de 75 à 80 pour 100.

» Un alcool tertiaire, le diéthylpropylcarbinol, a donné lieu à une réaction très violente fournissant des produits azotés complexes indistillables, même dans le vide.

» Il semble donc que l'action de l'acide nitrique réel soit nettement différentielle pour les trois classes d'alcools.

» *Ethers nitreux.* — La réaction des vapeurs nitreuses ou mieux de l'acide nitreux naissant sur les alcools donne aisément les nitrites de méthyle et d'éthyle, mais elle donne déjà de mauvais résultats dans la préparation du nitrite d'amyle.

» Un procédé, plus général mais plus compliqué, consiste à chauffer un alcool avec le trinitrite de glycérine (Bertoni, *Gaz. chim. it.*, t. XVI, p. 515).

» Nous obtenons d'excellents résultats en faisant passer un courant de chlorure de nitrosyle en excès dans un mélange équimoléculaire de l'alcool et de pyridine bien sèche, refroidi dans la glace. On obtient ainsi les éthers nitreux avec tous les alcools sans exception.

» Nous avons obtenu par ce procédé le nitrite d'amyle (avec un rendement à 80 pour 100), le *nitrite d'octyle normal*, liquide verdâtre bouillant à 174°-175° déjà obtenu par Eichler (*Berichte*, t. XII, 1887), le *nitrite de décyle normal* bouillant à 105-108° sous 12^{mm}, le *nitrite d'octyle secondaire* bouillant à 65° sous 15^{mm}.

» Les nitrites des alcools primaires possèdent un point d'ébullition très différent de celui des alcools correspondants et sont, par suite, aisés à obtenir purs. La différence du point d'ébullition, plus faible avec les alcools secondaires, devient insignifiante avec les alcools tertiaires. Aussi les nitrites des alcools tertiaires, quoique faciles à préparer, ne s'obtiennent purs qu'avec de grandes difficultés.

» Le *nitrite de diéthylpropylcarbinol* bout à 155°, l'alcool correspond à 160°.

» Nous espérions transformer ces nitrates ou nitrites en les aldéhydes correspondantes par des réactions simples, mais les résultats n'ont pas répondu à notre attente. On sait cependant que, dans la préparation des éthers nitreux, il se fait souvent des aldéhydes par suite d'une réaction secondaire. Nous avons également constaté cette formation dans la réaction obtenue en précipitant, par petites portions, des cristaux des chambres de de plomb dans un alcool primaire refroidi. Pensant que cette aldéhyde provenait de l'action de l'acide sulfurique sur l'éther nitreux, nous avons étudié cette action dans des conditions variées, mais nous n'avons jamais obtenu que peu d'aldéhyde; il se fait surtout de l'acide et de l'alcool régénéré. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés chlorés du chloroacétate et du diacétate de méthylène.* Note de M. **Marcel Descudé**, présentée par M. A. Haller. (Extrait.)

« Les chlorures d'acides se combinent très aisément à l'aldéhyde formique polymérisée, lorsqu'on opère en présence du chlorure de zinc, et, dans cette réaction, prennent naissance, en particulier, les deux groupes de composés suivants : $\left.\begin{matrix}R-COO\\Cl\end{matrix}\right\rangle CH^2$ et $\left.\begin{matrix}R-COO\\R-COO\end{matrix}\right\rangle CH^2$, comme je le signalais récemment.

» Le chloroacétate de méthylène, ou acétate de méthyle monochloré, peut encore s'obtenir par action directe du chlore sur l'acétate de méthyle, ainsi que l'a montré M. Louis Henry. Dans cette même action, et en se plaçant dans des conditions convenables, Malagutti a obtenu l'acétate de méthyle bichloré secondaire ($CH^3-COOCHCl^2$). L'action du chlore étant poussée plus loin, on obtient des dérivés encore plus chlorés et mal connus, mais *l'action substituante du chlore se porte tout d'abord sur le groupe* CH^3 *directement lié à l'oxygène*, et l'on ne peut pas commencer la substitution sur l'autre groupe CH^3. Les isomères qui en résulteraient pourraient, sans doute, être obtenus en chlorant les chloracétates de méthyle, mais cette opération délicate peut être évitée pour la préparation des composés suivants :

$$CH^2Cl-COO-CH^2Cl,\quad CHCl^2-COO-CH^2Cl,\quad CCl^3-COOCH^2Cl.$$

» *Chlorure de monochloracétyle.* — Pour combiner ce chlorure à $(CH^2O)^n$, il suffit d'ajouter un peu de $ZnCl^2$ en poudre au mélange équimoléculaire des deux corps et de chauffer à 100°. On sépare les divers produits qui ont pris naissance par distillation dans le vide en chauffant à 130°. Du liquide distillé on sépare, par une nouvelle rectification dans le vide, l'*acétate de méthyle bichloré biprimaire* : $CH^2Cl-COO-CH^2Cl$.

» Ce composé, isomère du produit de Malagutti, est un liquide incolore, mobile, d'odeur forte, bouillant à 155°-160° sous la pression ordinaire, et à 82°-83° sous 22^{mm} de pression. Il a pour densité 1,420 à 18°. Soluble dans les dissolvants organiques, il est insoluble dans l'eau, qui le décompose très lentement en acide chlorhydrique, acide monochloroacétique et aldéhyde formique. Cette transformation est instantanée en présence des alcalis.

» Chauffé au réfrigérant à reflux, pendant plusieurs heures, avec l'alcool éthylique en excès, il y a une décomposition analogue à la précédente. Il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide monochloracétique et du diéthylformal, d'après la formule :

$$\begin{matrix} CH^2Cl - COO \\ Cl \end{matrix}\Big\rangle CH^2 + \begin{matrix} C^2H^5 - OH \\ C^2H^5 - OH \end{matrix} = HCl + CH^2Cl - COOH + \begin{matrix} C^2H^5 - O \\ C^2H^5 - O \end{matrix}\Big\rangle CH^2,$$

et, avec l'eau,

$$\begin{matrix} CH^2Cl - COO \\ Cl \end{matrix}\Big\rangle CH^2 + \begin{matrix} H - OH \\ H - OH \end{matrix} = HCl + CH^2Cl - COOH + \begin{matrix} H - O \\ H - O \end{matrix}\Big\rangle CH^2.$$

» Le résidu de la distillation dans le vide est un produit visqueux qui cristallise à la longue et qui est constitué par du *diacétate de méthylène bichloré symétrique* $\left(\begin{matrix} CH^2Cl - COO \\ CH^2Cl - COO \end{matrix}\Big\rangle CH^2\right)$. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il cristallise en très belles lames blanches fondant à 52°-53°. La chaleur le décompose avec dépôt de polyoxyméthylène. L'acide sulfurique agit sur lui comme sur le diacétate.

» *Chlorure de trichloracétyle.* — La combinaison avec CH^2O se fait ici plus lentement. Il faut chauffer pendant 1 heure environ à 120°. On sépare de la même façon que précédemment les deux produits suivants :

» $CCl^3 - COO - CH^2Cl$, liquide bouillant vers 170°, sous la pression ordinaire, en se décomposant légèrement.

» $\begin{matrix} CCl^3 - COO \\ CCl^3 - COO \end{matrix}\Big\rangle CH^2$, cristallise de la ligroïne en lamelles fondant à 76°.

» Ces deux composés se comportent comme les précédents. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux corps de la série pyranique.* Note de MM. **R. Fosse** et **A. Robyn**, présentée par M. A. Haller.

« Dans de précédentes publications, l'un de nous a fait connaître le pouvoir oxydant de quelques sels de pyryle. Ceux-ci exercent sur l'alcool une action remarquable, ils oxydent ce réactif en aldéhyde et se transforment en pyranes.

» Il était intéressant d'étendre cette réaction, non seulement pour en établir la généralité, mais aussi pour obtenir de nouveaux pyranes, dont on

ne connaît qu'un petit nombre, opposé à la riche variété des pyrones synthétiques ou naturelles.

» Les pyrones que nous avons transformées en pyranes ont été préparées par des méthodes récemment indiquées par l'un de nous.

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CO & CH^3 \\ & & \\ C^3H^7 & O & C^3H^7 \end{array}$$

» *Diméthyldiisopropyldiphénopyrone :* (formule ci-dessus). — Cette nouvelle pyrone a été obtenue en prenant comme point de départ le thymol d'après le procédé déjà décrit. Elle fond à 121°. L'analyse lui assigne la formule $C^{24}H^{24}O^2$. C'est une diméthyldiisopropyldiphénopyrone, possédant la formule de constitution donnée plus haut.

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^2 & CH^3 \\ & & \\ C^3H^7 & O & C^3H^7 \end{array}$$

» *Diméthyldiisopropyldiphénopyrane :* (formule ci-dessus). — La diméthyldiisopropyldiphénopyrone, en solution alcoolique, a été soumise à l'action de l'hydrogène naissant, jusqu'à ce qu'une petite portion de cette solution évaporée donne un résidu presque entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique chaud. Lorsque ce résultat est atteint, la pyrone est transformée en pyranol, en majeure proportion. On traite par l'eau, on essore et on lave le précipité obtenu. La transformation en pyrane peut s'obtenir par deux modes opératoires différents :

» 1° On dissout le pyranol dans HCl concentré et chaud; par filtration on a une solution rouge de sel de pyryle formé d'après l'équation

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^7 \end{array}\right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{array}{c} CHOH \\ O \end{array} \right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^7 \end{array}\right. + HCl \\ = H^2O + \left.\begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^7 \end{array}\right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ | \\ O \end{array} \right\rangle C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} C^3H^3 \\ C^3H^7 \end{array}\right. . \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown Cl \end{array}$$

» Cette solution aussi concentrée que possible, versée dans de l'alcool chaud, se décolore, dégage de l'éthanal et abandonne un précipité cristallisé de pyrane.

» Cette transformation est représentée par l'égalité

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \Big> C^6H^2 \Big< \begin{matrix} CH \\ | \\ O \\ \quad \diagdown Cl \end{matrix} \Big> C^6H^2 + C^2H^6O$$

$$= HCl + C^2H^4O + \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \Big> C^6H^2 \Big< \begin{matrix} CH^2 \\ O \end{matrix} \Big> C^6H^2 \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7. \end{matrix}$$

» 2° On réalise d'un seul coup ces deux réactions en faisant passer un courant de HCl dans une solution alcoolique de pyranol, et en portant quelques minutes à l'ébullition. On constate encore la formation d'aldéhyde éthylique et d'un précipité de pyrane.

» L'analyse montre que le corps formé répond à la formule $C^{21}H^{26}O$.

» C'est le diméthyldiisopropyldiphénopyrane possédant la formule de constitution

$$\begin{matrix} CH^3 & CH^2 & CH^3 \\ \diagup\diagdown & \diagup\diagdown & \diagup\diagdown \\ | \quad | & | & | \quad | \\ \diagdown\diagup & \diagdown\diagup & \diagdown\diagup \\ C^3H^7 & O & C^3H^7 \end{matrix}.$$

» C'est un corps cristallisé blanc, fondant à 164°,5.

» La solution chlorhydrique de chlorure de diméthyldiisopropyldiphénopyryle précipite en présence des réactifs des bases : avec $PtCl^4$ nous avons obtenu un chloroplatinate en jolis cristaux rouge rubis.

» Le diméthyldiisopropyldiphénopyrane, traité par l'iode, donne une substance très riche en iode, en beaux cristaux colorés, à reflets métalliques.

» Ces deux intéressantes combinaisons, dues à la basicité de l'oxygène pyranique, n'ont pu encore être analysées, faute de matière.

» *Préparations de la diméthyldiphénopyrone :*

$$\begin{matrix} & & CO & & \\ CH^3 & \diagup\diagdown & \diagup\diagdown & \diagup\diagdown & CH^3. \\ & | \quad | & | & | \quad | & \\ & \diagdown\diagup & \diagdown\diagup & \diagdown\diagup & \\ & & O & & \end{matrix}$$

— Nous avons préparé cette pyrone, découverte par M. de Kostanecki, en appliquant deux des méthodes de préparation des pyrones indiquées par l'un de nous :

» 1° En distillant le phosphate de p.-crésol en présence de CO^3K^2, il s'est formé CO^2, du crésol et la diméthyldiphénopyrone;

2° Au moyen de l'acide $CH^3 - C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown \ O \quad \diagup \end{smallmatrix} C^6H^4CH^3$.

» *Acide p.-crésyl-oxy-p.-crésylorthométhyloïque :*

$$CH^3 \quad HOCO \quad CH^3. \qquad O$$

Nous avons obtenu ce nouvel acide par l'action du carbonate de sodium sur le carbonate de p.-crésyle. Il fond à 113°-114°.

» *Diméthyldiphénopyrane :* $\begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^3 & & CH^3. \\ & O & \end{matrix}$ — Nous avons préparé ce nouveau pyrane en réduisant la diméthyldiphénopyrone en pyranol, puis en traitant le pyranol dissous dans l'alcool par un courant de gaz HCl. Il se forme une coloration bleue, un dégagement d'éthanal et le pyrane. Le diméthyldiphénopyrane est en écailles blanches, argentées, fondant à 165°. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le stachyose.* Note de M. C. TANRET.

« Le stachyose que MM. A. de Planta et E. Schulze [1] ont retiré en 1890 des crosnes du Japon (*Stachys tuberifera*) est encore assez mal connu. Ayant été amené à reprendre l'étude de ce sucre, j'ai vu que ce n'est pas un triose comme on l'admet généralement, mais un tétrose ayant pour formule $C^{24}H^{42}O^{21}$; or ce tétrose est identique au mannéotétrose, le premier polyose connu de cet ordre, que j'ai trouvé récemment dans la manne de frêne [2].

» Suivant MM. Planta et Schulze, le stachyose s'hydrolyse sous l'in-

(1) *Berichte d. deut. chem. Gesells.*, t. XXIII, p. 1692, et t. XXIV, p. 2705; *Landwirth. Versuchs-Stat.*, t. XL, 1892, p. 281.

(2) *Comptes rendus*, 30 juin 1902, et *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XXVII, p. 947.

fluence de l'acide sulfurique étendu, en donnant, comme le raffinose, du galactose, du glucose et du lévulose. Ils ne dosèrent que le galactose, et, comme ils le virent constituer la moitié des sucres réducteurs, ils supposèrent que pour 3 parties de ce sucre il y en avait 3 des autres, qui pouvaient être : soit 2 parties de glucose et 1 partie de lévulose, soit 2 parties de lévulose et 1 partie de glucose. Dans cette hypothèse, le stachyose anhydre devenait $C^{36}H^{64}O^{32}$. Néanmoins, pour le rapprocher du raffinose qui est un triose, les auteurs jugèrent que la formule dédoublée était plus probable : ils firent ainsi du stachyose un triose et représentèrent le sucre hydraté par $C^{18}H^{32}O^{16}.3H^2O$.

» La démonstration du stachyose comme sucre en C^{36} ou C^{18} n'a donc pas été faite : il fallait, pour établir sûrement sa constitution, doser non seulement le galactose, mais aussi le glucose et le lévulose.

» C'est ce que j'ai fait, en répétant avec le stachyose toutes les opérations que, dans le même but, j'avais précédemment effectuées avec le mannéotétrose ([1]). J'ai reconnu ainsi que le stachyose, en s'hydrolysant complètement par l'acide sulfurique à 3 pour 100, se transforme en 4^{mol} de monoses, savoir : 2^{mol} de galactose, 1^{mol} de glucose et 1^{mol} de lévulose (I). D'autre part, hydrolysé par l'acide acétique le stachyose s'est dédoublé en 1^{mol} de lévulose et 1^{mol} d'un triose $C^{18}H^{32}O^{16}$ (II); ce triose hydrolysé à son tour par l'acide sulfurique a donné 2^{mol} de galactose et 1^{mol} de glucose (III).

(I) $$C^{24}H^{42}O^{21} + 3H^2O = 4(C^6H^{12}O^6)$$

(II) $$C^{24}H^{42}O^{21} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{18}H^{32}O^{16}$$

(III) $$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O = 3(C^6H^{12}O^6).$$

» Le stachyose est donc bien un tétrose.

» Or, le triose produit par l'hydrolyse faible du stachyose a toutes les propriétés du manninotriose qui provient du mannéotétrose : même pouvoir rotatoire ($a_D = +167°$) ; même dédoublement par l'acide sulfurique à 3 pour 100 en 2^{mol} de galactose et 1^{mol} de glucose; même transformation aussi par le brome en un acide trionique $C^{18}H^{32}O^{17}$ identique à l'acide manninotrionique.

» Le tétrose qu'est le stachyose a donc les propriétés chimiques du mannéotétrose.

» Il en a aussi les propriétés physiques.

» Le stachyose et le mannéotétrose cristallisent dans l'eau avec $4,5H^2O$ et dans l'al-

---

([1]) Le détail sera donné, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, avec le procédé qui m'a permis de préparer facilement le stachyose cristallisé et pur.

cool à 90° avec $4H^2O$; ils ne perdent toute leur eau de cristallisation qu'à 115°-120°; ils ont les mêmes solubilités dans l'eau et l'alcool à divers titres, les mêmes points de fusion (100° pour les sucres hydratés, 170° pour les sucres anhydres) et le même pouvoir rotatoire. Celui du mannéotétrose, que j'ai repris après avoir fait recristalliser le sucre dans l'eau et l'avoir bien privé de manninotriose plus dextrogyre, a été trouvé comme celui du stachyose $\alpha_D = +132°,75$, ce qui correspond pour le sucre anhydre à $\alpha_D = +148°,9$, presque exactement la moyenne des pouvoirs rotatoires que MM. Planta et Schulze ont donnés et calculés pour le stachyose supposé anhydre et sans cendres [1]. Du reste, ce pouvoir rotatoire rapporté au sucre anhydre n'a qu'un intérêt théorique, car le mannéotétrose et le stachyose ne peuvent guère être deshydratés à chaud sans devenir légèrement réducteurs et de ce fait moins dextrogyres.

» Le stachyose et le mannéotétrose pouvaient cependant n'avoir pas la même forme cristalline, le premier cristallisant dans le système asymétrique, d'après M. Schall [2], et les cristaux du second ayant été trouvés clinorhombiques par M. Wyrouboff. La question est maintenant tranchée. M. Wyrouboff ayant bien voulu examiner deux cristallisations de mannéotétrose et de stachyose qui s'étaient déposées lentement dans l'alcool à 90°, les a trouvées composées des mêmes cristaux : tous étaient clinorhombiques, comme ceux de mannéotétrose qu'il avait précédemment décrits.

» Il résulte de ce travail que le mannéotétrose et le stachyose, possédant les mêmes propriétés chimiques et physiques, ne sont qu'un seul et même sucre, un tétrose ayant la formule $C^{24}H^{42}O^{21}$. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaisons entre les phénomènes de la nutrition chez les plantules pourvues ou non de leurs cotylédons.* Note de M. G. ANDRÉ.

« J'ai exposé récemment (ce Volume, p. 1401) les premiers résultats que m'avait fournis l'étude comparée des débuts de la nutrition d'une plante (haricot d'Espagne) pourvue ou non de ses cotylédons. Je continue cette étude, en examinant les variations de la potasse et celles des matières organiques.

» I. La *potasse*, chez les plantes pourvues de leurs cotylédons (*voir* le Tableau de la page 1402), passe de $0^g,696$ (24 juin) à $4^g,819$ (7 juillet), soit une augmentation de $4^g,123$ pour 100 unités sèches, dont $1^g,893 - 0^g,696 = 1^g,197$ sont pris à peu près exclusivement aux cotylédons (29 pour 100 de l'augmentation totale) dans la période

---

(1) Les deux échantillons de stachyose analysés par les auteurs laissaient à la calcination 0,30 et 1 pour 100 de cendres.

(2) *Loc. cit.*

pendant laquelle l'ensemble (plantes et cotylédons), diminuant de poids sec (24-28 juin), la somme de la potasse ne subit pas de variations. Du 28 juin au 7 juillet, les cotylédons ne fournissent plus à la plante, d'après mes dosages, que $0^g,375$ de potasse. Or cette base augmente dans la plante de $4^g,123 - 1^g,197 = 2^g,926$. Le sol lui a donc fourni, pendant cette période, $2^g,926 - 0^g,375 = 2^g,551$ de potasse. Chez les plantes privées de leurs cotylédons, la potasse, qui vient alors exclusivement du sol, passe de $0^g,722$ à $3^g,700$, soit une augmentation de $2^g,978$. Ce nombre est un peu supérieur à celui ($2^g,551$) qui exprime la quantité de potasse enlevée au sol par les plantes munies de leurs cotylédons.

» II. *Variations de la matière organique totale.* — C'est entre la troisième et la quatrième prise d'échantillon (28-30 juin) que la plante munie de ses cotylédons commence à élaborer de la matière organique, par suite de la fonction chlorophyllienne naissante : c'est du moins à ce moment que le gain de la plantule en matière organique seule dépasse la perte des cotylédons : il convient de préciser les faits.

	Plantes munies de leurs cotylédons.							Plantes privées de leurs cotylédons.				
	12-24 juin 1902.	24-26 juin	26-28 juin.	28-30 juin.	30 juin-2 juillet.	2-4 juillet.	4-7 juillet.	26-28 juin.	28-30 juin.	30 juin-2 juillet.	2-4 juillet.	4-7 juillet.
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
Perte de matière organique de 100 cotylédons secs.....	45,316	14,760	30,381	12,422	5,285	6,570	»	»	»	»	»	»
Augmentation de la matière organique de 100 plantules sèches.....................	16,116	8,864	18,125	16,248	16,674	35,354	14,919	6,954	7,058	6,525	9,240	12,904
Augmentation correspondante des hydrates de carbone solubles dans l'eau, calculés en glucoses.......	»	0,082	0,983	2,499	»	2,839	1,116	0,319	1,781	0,258	0,419	»
Augmentation des hydrates de carbone saccharifiables.	»	1,947	5,130	2,382	3,429	9,047	»	2,072	1,513	1,400	2,520	2,291
Augmentation de la cellulose.	»	2,362	3,818	3,964	4,424	6,074	7,756	1,221	1,778	0,635	1,611	3,715

» Ce Tableau montre les pertes successives de matière organique que subissent les cotylédons et les gains correspondants des plantules qui y sont attachées. On y trouve également inscrits les accroissements, dus uniquement à la fonction chlorophyllienne, qu'éprouvent, aux mêmes périodes, les plantes privées de leurs cotylédons.

» Or, entre le 26 et le 28 juin, sur les $18^g,125$ de matière organique gagnés par les plantules pourvues de leurs cotylédons, on peut admettre que $6^g,954$ (38 pour 100) proviennent au minimum de la fonction chlorophyllienne, puisque tel est le poids de matière organique qu'ont acquis les plantes privées de cotylédons. De même, entre le 28 et le 30 juin, sur les $16^g,248$ de matière organique gagnés par les plantules pourvues de leurs cotylédons, on peut admettre que $7^g,058$ (43 pour 100) proviennent de la fonction chlorophyllienne. Il est donc possible d'avoir, au moyen de ce calcul, une idée approximative de la quantité de matière organique que les plantes munies de leurs

cotylédons tiennent de la fonction d'assimilation ; le reste étant encore prélevé sur leurs cotylédons.

» En résumé, les plantes dépourvues de cotylédons gagnent, du 26 juin au 7 juillet, 42g,681 de matière organique; pendant le même laps de temps, celles qui sont encore attachées à ces organes en gagnent 101g,320, dont il faut retrancher ce qui provient des cotylédons seuls, soit 20g,361. La différence 80g,959 représente la quantité de matière organique fixée sur la plante par la fonction chlorophyllienne seule : ce chiffre est le double du gain des plantes dépourvues de cotylédons (42g,681).

» III. *Variations des hydrates de carbone. — Les hydrates de carbone solubles dans l'eau* présentent un maximum situé à la même époque (28-30 juin), chez les plantes pourvues ou non de leurs cotylédons. Leur proportion centésimale, rapportée à la matière organique seule des plantes, s'élève à 15,3 chez les premières et à 25,2 chez les secondes. Au delà de la date précédente, cette proportion centésimale s'abaisse beaucoup.

» *Les hydrates de carbone saccharifiables par les acides étendus* présentent deux maxima : le premier entre le 26 et le 28 juin. Chez les plantes pourvues de leurs cotylédons, la matière organique de 100 plantules sèches éprouve une augmentation de 18g,125 dans laquelle les hydrates de carbone saccharifiables figurent pour 5g,130, soit 28,3 pour 100; chez les plantes dépourvues de cotylédons, la matière organique éprouve une augmentation de 6g,954 : les hydrates de carbone saccharifiables entrent dans ce chiffre pour 2g,072, soit 29,7 pour 100. Le second maximum est situé entre le 2 et le 4 juillet. Chez les plantes pourvues de leurs cotylédons, 25,5 pour 100 de l'augmentation de la matière organique sont imputables aux hydrates de carbone saccharifiables et 27,2 chez celles dépourvues de leurs cotylédons.

» *La cellulose* présente également deux maxima, qui ont lieu pendant les périodes qui suivent celles des maxima des hydrates de carbone saccharifiables. Entre le 4 et le 7 juillet, la cellulose constitue les $\frac{52}{100}$ de la masse organique des plantes pourvues de leurs cotylédons.

» Tels sont les faits qui traduisent le mode de nutrition des plantes, pourvues ou non de leurs cotylédons, que je viens d'étudier. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques conditions de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les organes et extraits d'organes.* Note de MM. **J.-E. Abelous** et **J. Aloy**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Développant et corroborant les expériences de Jaquet, les recherches de Abelous et Biarnès (*Archives de Physiologie*, 1894 à 1898) ont établi l'existence, dans les tissus, d'un ferment soluble transformant par oxydation l'aldéhyde salicylique en acide salicylique.

» Nous avons voulu étudier l'influence de certaines conditions sur l'activité de cette oxydation.

» Pour oxyder l'aldéhyde salicylique nous nous sommes servis à peu près exclusivement d'extraits aqueux de foie de cheval ou de foie de veau.

» *Technique.* — Ces extraits sont préparés de la façon suivante : on fait macérer pendant 48 heures à 38°-39° de la pulpe de foie dans son poids d'eau saturée de chloroforme; on filtre et l'on exprime le résidu. 100^g du filtrat limpide sont additionnés de $1^{cm^3},5$ d'aldéhyde salicylique et de $0^g,15$ de carbonate de sodium. On laisse le mélange à l'étuve à 38° pendant 24 heures. La séparation de l'acide salicylique se fait par le procédé indiqué par Abelous et Biarnès (*Archives de Physiologie,* t. VII, 1895, p. 239); le dosage est effectué par pesée et titrage acidimétrique.

» *a. Influence de l'air.* — Nous avons d'abord constaté que, dans deux lots égaux d'extraits, l'un (A) soumis au vide et maintenu dans le vide, l'autre (B), laissé à l'air, l'oxydation était moins intense dans ce dernier.

		Acide salicylique produit.
Lot	(A) pour 100^{cm^3} d'extrait dans le vide.	$0^g,112$
	(B) pour 100^{cm^3} d'extrait à l'air.......	$0^g,067$

» Pour expliquer cette oxydation dans le vide en l'absence d'oxygène, libre ou dissous, on est conduit à admettre que les extraits contiennent des combinaisons oxygénées non dissociables dans le vide à 38°, mais dissociées par le ferment et fournissant ainsi l'oxygène nécessaire à l'oxydation. On pourrait, dans une certaine mesure, comparer ces combinaisons à l'oxyhémoglobine.

» *b. Influence des nitrates alcalins.* — Nous nous sommes demandé si, en ajoutant à l'extrait une certaine quantité d'un nitrate alcalin, on n'obtiendrait pas une plus forte proportion d'acide salicylique. L'un de nous a montré, en effet, avec E. Gérard, que l'extrait de foie contient un ferment soluble réduisant les nitrates en nitrites. L'oxygène libéré par cette réduction aurait pu favoriser l'oxydation de l'aldéhyde.

» L'expérience nous a prouvé qu'il n'en est pas ainsi, au contraire.

		Acide salicylique produit.
Lot	(A) extrait dans le vide.............	$0^g,112$
	(C) extrait dans le vide + 4^g de AzO^3K.	$0^g,041$

» La quantité d'acide formé est plus faible en présence des nitrates qu'en présence de l'air.

» Pour expliquer cette diminution du pouvoir oxydant, on peut admettre, soit que les nitrates paralysent le ferment, soit qu'ils entravent la dissociation des combinaisons oxygénées. On connaît, en effet, l'action méthémoglobinisante des nitrates alcalins. Cette action est encore plus marquée pour les nitrites; si donc cette seconde hypothèse est la bonne, nous devons avec les nitrites obtenir une diminution encore plus marquée du pouvoir oxydant.

» *c. Influence des nitrites.* — C'est ce que l'expérience vérifie : dans les extraits

additionnés de nitrite de sodium à la dose de 1^g pour 100 et soumis au vide, la recherche de l'acide salicylique a donné des résultats négatifs.

» *d. Influence du sulfure d'ammonium et de l'hydrogène sulfuré.* — En ajoutant aux extraits 2^{cm^3} pour 100 de sulfure d'ammonium ou en faisant barboter dans la liqueur de l'hydrogène sulfuré et en maintenant dans le flacon une atmosphère de ce gaz, l'oxydation est nulle ou à peu près.

» *e. Influence défavorable de l'oxygène libre.* — Nous avons fait barboter de l'oxygène pur dans les extraits de l'oxygène libre, et nous avons maintenu dans les ballons une atmosphère de ce gaz.

» Voici les résultats obtenus :

Mélange.	Expérience I.	Acide salicylique trouvé.	Expérience III.	Acide salicylique trouvé.
Extrait de foie, 100^{cm^3}	(A) Vide....	$0^g,073$	(A) Vide....	$0^g,090$
Aldéhyde salicylique, $1^{cm^3},5$	(B) Oxygène.	$0^g,018$	(B) Oxygène.	traces.
	Expérience II.		Expérience IV.	
CO^3Na^2, $0^g,15$	(A) Vide....	$0^g,102$	(A) Vide....	$0^g,077$
	(B) Oxygène.	$0^g,064$	(B) Oxygène.	$0^g,002$

» On voit que la présence de l'oxygène diminue considérablement l'oxydation. Si, au lieu d'extrait, on emploie la pulpe de foie additionnée de son poids d'eau, on obtient des résultats analogues, seulement l'oxygène pénétrant moins dans l'intimité du mélange son pouvoir paralysant est moins manifeste.

100^g pulpe de foie de veau.	Acide salicylique obtenu.
(A) lot soumis au vide........................	0,051
(B) lot en présence d'oxygène..................	0,031

» Ainsi la présence d'une atmosphère d'oxygène entrave manifestement l'oxydation, Ce fait n'est paradoxal qu'en apparence : on sait, en effet, depuis les travaux de Paul Bert, que l'oxygène pur sous pression est un poison pour les cellules vivantes. Nos expériences montrent qu'il est aussi un poison pour le ferment qui oxyde l'aldéhyde salicylique.

» Ces faits nouveaux viennent donc à l'appui de la conception si brillamment développée par M. Armand Gautier, à savoir que les éléments anatomiques vivent anaérobiquement en dehors du contact de l'oxygène libre, les phénomènes de la respiration élémentaire s'accomplissant seulement aux dépens de l'oxygène combiné.

» *En résumé :* 1° L'oxydation de l'aldéhyde salicylique dans les extraits d'organe se fait mieux dans le vide qu'en présence de l'air.

» 2° La présence de l'oxygène libre diminue considérablement et peut même supprimer l'oxydation.

» 3° Dans les extraits maintenus dans le vide, l'oxygène nécessaire à l'oxydation doit être fourni par des combinaisons oxygénées que dissocie le ferment oxydant.

» 4° Cette dissociation paraît plus difficile en présence de certains corps tels que les nitrates et nitrites alcalins qui stabilisent ces combinaisons, de la même façon, probablement, qu'ils stabilisent la combinaison de l'oxygène avec l'hémoglobine en la transformant en méthémoglobine.

» 5° La présence d'agents réducteurs entrave et supprime même l'oxydation. »

CHIMIE ANIMALE. — *Sur la glycérine du sang au cours : 1° du jeûne; 2° de la digestion des graisses.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans deux Notes parues récemment aux *Comptes rendus*, j'ai indiqué la méthode qui permet de séparer et de doser de petites quantités de glycérine, ajoutée en proportion déterminée à un volume donné de sang et l'application de cette méthode à la démonstration de l'existence de la glycérine dans le sang normal. La quantité trouvée, chez le chien, oscille entre 2^{mg} et $2^{mg},5$ pour 100^{cm^3} de sang.

» Cette glycérine provient à n'en pas douter d'un processus fermentatif dont nous ne connaissons pas encore d'une façon absolue le lieu d'origine. Aussi j'ai cru qu'il y avait intérêt (en vue d'apporter de nouveaux éléments aux discussions que soulève cette importante question) à déterminer les quantités de glycérine du sang dans des conditions physiologiques pour lesquelles on pouvait escompter, *a priori*, les variations les plus grandes de la proportion de glycérine. J'ai choisi : 1° l'état de jeûne; 2° l'état de digestion d'un repas de graisse.

» Trois chiens sont soumis au jeûne respectivement pendant 3, 5 et 7 jours. Après ce temps, on fait une prise de 100^{cm^3} de sang artériel (quantité nécessaire pour une analyse), on précipite les matières albuminoïdes par l'acide acétique étendu, on filtre; le liquide clair est divisé en quatre ou cinq parties; chaque partie est distillée à sec dans le vide, le résidu sec est soumis à l'entraînement, également dans le vide, par la

(1) Maurice Nicloux, *Méthode de dosage de la glycérine dans le sang* (*Comptes rendus*, même Tome, p. 559). — *Existence de la glycérine dans le sang normal* (*Comptes rendus*, même Tome, p. 764).

vapeur d'eau à 100°. Les liquides de distillation et d'entraînement sont réunis, concentrés dans un ballon, soumis de nouveau à la distillation, et le résidu correspondant, à l'entraînement par la vapeur d'eau. Le liquide obtenu est concentré à 10^{cm^3}, et la glycérine y est dosée par le bichromate grâce à la méthode générale que le premier j'ai fait connaître pour l'alcool [1].

D'autre part, à trois chiens à jeun depuis la veille, on offre un repas composé de 250^g de graisse. 4 à 6 heures après, on fait une prise de 100^{cm^3} de sang artériel [2] auquel on fait subir toute la série d'opérations très brièvement décrites plus haut. La glycérine séparée est dosée comme précédemment.

» Voici réunis en Tableau les résultats des deux séries d'expériences ; j'ai placé dans la troisième colonne les chiffres trouvés pour le sang normal publiés dans ma Note antérieure.

Glycérine en milligrammes dans 100^{cm^3} de sang.		
Chiens à jeun depuis 3, 5 et 7 jours.	Chiens en digestion d'un repas de graisse.	Chiens normaux.
2,2	1,9	1,9
2,4	2,2	2,5
2,4	2,5	2,5

» L'examen de ce Tableau montre la constance remarquable du chiffre de la glycérine dans le sang de ces animaux ; *l'état de jeûne et l'état de digestion d'un repas de graisse ne semblent influencer aucunement la proportion de glycérine dans le sang.*

» Je me propose de faire connaître ultérieurement à l'Académie les résultats de mes recherches sur l'injection de glycérine dans le sang et son dosage dans les heures qui suivent l'injection. »

CHIMIE. — *Sur les mixtes d'iode et de soufre.* Note de M. **R. Boulouch**, présentée par M. G. Lemoine.

« Gay-Lussac admettait l'existence de plusieurs composés définis obtenus par la fusion de quantités convenables d'iode et de soufre ; les chimistes qui partagent cette opinion signalent surtout les corps S^2I^2 et SI^6 ;

(1) Les détails techniques de toutes les manipulations, la représentation des appareils et l'ensemble de mes recherches sur la glycérine paraîtront en Mémoire dans le numéro de septembre du *Journal de Physiologie et de Pathologie générale*.

(2) On s'assure par centrifugation que le plasma est lactescent.

pour d'autres, ces deux éléments ne peuvent donner naissance qu'à des corps ayant des caractères analogues à ceux des alliages métalliques.

» La détermination des lignes de fusion et de solidification de tels corps, à l'aide du dilatomètre, permet d'élucider complètement la question.

» Les courbes obtenues pour chaque mixte, en portant la température en abscisses et le volume apparent en ordonnées, présentent à peu près toutes quatre portions distinctes :

» 1° Au-dessous de 65°,5, une partie presque rectiligne qui monte vers les températures croissantes;

» 2° A 65°,5, une partie perpendiculaire à l'axe des températures ;

» 3° De 65°,5 à une température t, une courbe qui se relève assez rapidement ;

» 4° Au-dessus de t, une ligne sensiblement droite et souvent presque parallèle à la première.

» Le simple aspect de ces courbes montre que tous les mélanges étudiés contiennent une certaine quantité d'eutectique qui fond à 65°,5 et que la fusion de l'excès de solide ne se termine qu'à la température t de solidification.

» Dès lors, si l'on porte en abscisses les concentrations $s = \left(\frac{\text{masse de soufre}}{\text{masse totale}}\right)$, et en ordonnées les températures de fusion et de solidification, la ligne de fusion est une parallèle à Os menée à la température de 65°,5; quant à la courbe de solidification, elle comprend :

» 1° Une ligne presque droite se détachant du point de fusion de l'iode ($s = 0$) et descendant, avec une sorte d'inflexion à 96°, vers les concentrations croissantes;

» 2° Deux lignes sensiblement droites se coupant à 96°, la première se détachant du point de fusion du soufre prismatique, tandis que le prolongement de l'autre passerait par le point de fusion du soufre octaédrique, toutes deux descendant vers les concentrations décroissantes.

» L'intersection de ces deux courbes a lieu sur la ligne de fusion en un point d'eutexie dont l'abscisse $\sigma = 0,543$ et l'ordonnée $\theta = 65°,5$ sont la concentration et le point de fusion de l'eutectique.

» Le dilatomètre ne paraît donc pas mettre en évidence l'existence de cristaux mixtes, et, du côté du soufre, l'expérience directe conduit à la même conclusion, car on peut très facilement isoler vers 100°, de ces mélanges opaques, des cristaux prismatiques parfaitement transparents et sans coloration étrangère, et moins aisément, à température plus basse, des cristaux colorés mais transparents de soufre octaédrique.

» *Conclusions.* — 1° Le soufre et l'iode fondus ensemble ne donnent naissance ni à des composés définis, ni à des solutions solides;

» 2° Ils forment un eutectique dont la composition est 0,543 de soufre pour 0,457 d'iode et dont le point de fusion brusque est 65°,5. »

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *De l'action du champ magnétique sur les Infusoires.* Note de MM. **C. Chéneveau** et **G. Bohn**, présentée par M. Alfred Giard.

« Dans son Rapport au Congrès de Physique de 1900, M. H. du Bois fait observer qu'il n'a constaté, dans un champ de 50 000 unités C.G.S., aucun effet perceptible sur le mode de mouvement de divers Protozoaires. Nulle indication n'étant donnée, quant à la durée de l'expérience, nous avons pensé que les résultats négatifs obtenus pouvaient être dus à ce qu'on avait négligé jusqu'ici le facteur temps, qui doit évidemment entrer en ligne de compte avec le facteur intensité de champ.

» La difficulté de créer un champ magnétique intense et de longue durée vient surtout de ce fait que, dans les électro-aimants de laboratoire, on est limité par l'accroissement de température très considérable produit par le courant magnétisant. Il est donc nécessaire de se mettre à l'abri de cette influence pour placer les êtres en expérience dans les conditions normales de température. A cet effet, nous avons opéré avec deux électro-aimants du type Faraday et du type Weiss (modèle Carpentier) à pièces polaires coniques. L'écartement de ces pièces polaires était réglé de façon à placer au centre du champ un tube de verre de 7^{mm} de diamètre intérieur et $1^{mm},5$ d'épaisseur, ouvert à la partie supérieure. Entre la paroi externe du tube et la paroi interne d'un manchon en verre l'enveloppant, circulait, d'une façon continue, en nappe très mince, un courant d'eau à débit sensiblement invariable. Ce dispositif permet de maintenir une température constante dans le tube d'expérience. Des témoins étaient placés dans des tubes identiques, à la même température.

» Cette température a varié dans les expériences de 16° à 19°. La valeur moyenne des champs a été pour l'électro Faraday (F) 5000 unités C.G.S. et l'électro Weiss (W) 8000 unités [1].

» Isolant dans une culture aussi pure que possible une masse de liquide de 1^{cm^3} à 2^{cm^3}, nous l'avons répartie également entre le tube d'expérience et le tube témoin. Tenant compte du genre de vie des Infusoires, nous sommes arrivés aux résultats suivants :

» 1° Infusoires nageurs : *a. Carnassiers.* — 3 expériences sur des *Loxophyllum* marins (F ou W pendant 3 ou 4 jours). Les animaux témoins, tout en se multipliant dans un rapport de 1 à 4, conservent leur allure normale : ils sont continuellement en mouvement à la recherche de proies et traversent le champ du microscope avec une vitesse moyenne de 400^{μ} à la seconde. Dans le champ magnétique, leur allure change dès le deuxième jour : les mouvements deviennent moins vifs, 134^{μ} par seconde; le

---

[1] Le champ moyen a été mesuré par la balance de Cotton dans laquelle l'élément de courant avait une longueur de $1^{cm},15$.

quatrième jour, la vitesse n'est plus que de 80^{μ} et le nombre des individus n'est plus par rapport aux témoins que $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{13}$.

» *La diminution d'intensité des mouvements ciliaires est un premier effet du champ magnétique, effet que nous avons retrouvé chez tous les Infusoires étudiés.*

» *b. Herbivores.* — 1 expérience sur des *Colpidium colpoda* (W pendant 5 jours). Le cinquième jour, les mouvements sont devenus cinq fois plus lents et le nombre des individus faible par rapport à celui des témoins; cependant il y a eu multiplication chez les uns et les autres, mais dans le champ magnétique les générations se sont succédé plus lentement et irrégulièrement, et les individus de nouvelle génération, au lieu de grossir rapidement, sont restés de petite taille; finalement on n'a guère plus eu que des individus atrophiés (40^{μ}-30^{μ} au lieu de 80^{μ}-70^{μ}), qui mouraient en grand nombre.

» Ainsi, *quand une multiplication a lieu dans le champ magnétique, les nouveaux individus ne croissent pas.* Dans les cas suivants, aucune multiplication n'a eu lieu.

» 2° Infusoires thigmotropes : *a. D'eau douce.* — 2 expériences sur des *Stylonichia* (W pendant 4 jours et 3 jours). Ces Infusoires gagnent la surface et restent adhérents aux corps flottants; grâce à leur sédentarité, il est facile de les disposer d'une façon permanente au maximum d'intensité du champ. Tandis que les témoins se multiplient d'une façon considérable, eux meurent sans se diviser et diminuent rapidement de nombre : à la surface, $\frac{35}{100}$ (1 jour), $\frac{5}{100}$ (2 jours), $\frac{3}{100}$ (3 jours), $\frac{0}{100}$ (4 jours). On en trouve encore quelques-uns dans la profondeur ($\frac{15}{100}$), presque immobiles, de taille petite, en train de se kystifier.

» *b. Marins.* — Résultats presque identiques avec divers Oxytrichides (3 expériences).

» Ainsi *le champ magnétique tue assez rapidement les Infusoires.*

» 3° Infusoires fixés. — 2 expériences sur des Vorticelles (W, 5 et 3 jours). Dès le deuxième jour, elles ont presque complètement disparu ($\frac{2}{10}$); le cinquième jour, tandis que les témoins ont encore une frange adorale active, elles semblent se kystifier. Les colorations sur le vivant, si bien utilisées par Prowazek, indiquent une altération chimique progressive du protoplasma.

» Le dernier procédé pourrait nous permettre de rechercher le mécanisme de l'action du champ magnétique sur les Infusoires : pour le moment, nous nous bornerons à signaler que *le champ magnétique modifie les mouvements ciliaires, la croissance et la multiplication. Il produit assez rapidement toutes les particularités de la sénescence* (Maupas). *Finalement, il tue et jamais les individus ne tendent à se rajeunir par une conjugaison.* Toutefois, quand l'action n'a pas été poussée trop loin, ils peuvent recouvrer la vitalité, s'accroître et se multiplier.

» Cette action sur les propriétés vitales essentielles des Protozoaires se produit-elle chez des animaux plus complexes? Des expériences en cours semblent répondre affirmativement à cette question. »

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Loi de l'action de la trypsine sur la gélatine* (II). Note de MM. **Victor Henri** et **Larguier des Bancels**, présentée par M. Alfred Giard.

« Nous avons montré dans une Communication précédente (4 mai 1903) que la vitesse de digestion tryptique de la gélatine était, au début, la même pour deux concentrations différentes en gélatine. Nous étudions maintenant la loi suivant laquelle se produit la digestion de la gélatine ainsi que l'action de différents facteurs.

» 1° *La méthode de mesure des conductibilités électriques donne, pour l'étude de la digestion tryptique de la gélatine, des résultats très précis et comparables, à des intervalles de plusieurs jours.*

» *Exemples :* les 12, 15 et 17 juin, nous mettons en train des digestions contenant 10^{cm^3} de gélatine à 5 pour 100 + 1^{cm^3} suc pancréatique + 1^{cm^3} kinase, et nous observons les variations de conductibilité électrique qui suivent :

	Durées				
	10 minutes.	20 minutes.	30 minutes.	40 minutes.	55 minutes.
12 juin ...	27	46	53	58	66
15 juin ...	28	44	55	60	66
17 juin ...	27	42	51	58	65

» Les nombres précédents sont les variations des conductibilités spécifiques des solutions multipliées par 10^5.

» 2° *L'activité du ferment* (suc pancréatique + kinase) *ne change pas après 1 heure de digestion de la gélatine.*

» *Exemples :* On fait les deux mélanges suivants :

» A. 10^{cm^3} gélatine + 1^{cm^3} suc pancréatique + 1^{cm^3} kinase,

» B. 10^{cm^3} gélatine + $0^{cm^3},5$ suc pancréatique + $0^{cm^3},5$ kinase + 1^{cm^3} d'eau.

» On étudie les variations de conductibilité électrique de A et de B. Au bout de 1 heure, on retire 6^{cm^3} de A et on les remplace par 5^{cm^3} de gélatine à 5 pour 100 et 1^{cm^3} d'eau ; la variation de conductibilité pendant les 10 premières minutes après ce mélange est égale à 20, tandis que dans la série B elle est égale, dans les premières 10 minutes, à 19. La même expérience répétée un autre jour donne des variations égales à 22 dans les deux cas.

» 3° *Les produits d'une digestion prolongée de gélatine ralentissent l'action du ferment sur la gélatine.*

» On laisse digérer pendant 5 heures 10^{cm^3} de gélatine à 5 pour 100 + 1^{cm^3} de suc pancréatique + 1^{cm^3} de kinase; puis on porte ce mélange à 100° pendant 10 minutes, et l'on ramène à la température du thermostat, 44°,3 ; puis on met en train les deux séries suivantes :

» A. 5^{cm^3} de gélatine + 6^{cm^3} du mélange contenant les produits de la digestion + $0^{cm^3},5$ de suc pancréatique + $0^{cm^3},5$ de kinase.

» B. 10^{cm^3} de gélatine + $0^{cm^3},5$ s. p. + $0^{cm^3},5$ kin. + 1^{cm^3} d'un mélange à vol. égaux de s. pancr. et de kinase porté à 100° pendant 10 minutes.

» On trouve que, pendant les 10 premières minutes, la conductibilité électrique varie dans A de 15, dans B de 19; un autre jour on trouve pour A, 16, pour B, 22. La digestion se produit donc plus lentement dans la série A que dans la série B.

» 4° *La variation de conductibilité électrique pendant la digestion tryptique de la gélatine se produit suivant la loi logarithmique.*

Les résultats précédents rapprochent beaucoup l'action de la trypsine de celle des ferments des hydrates de carbone; il y avait lieu de chercher quelle était l'expression mathématique qui représentait la marche du phénomène et il était tout indiqué de voir d'abord si la loi logarithmique $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ ne pouvait pas s'appliquer.

» Dans cette expression, K est une constante, a un nombre qui correspond à la quantité de gélatine, x la variation de conductibilité électrique après le temps t. Cette formule exprime avec une précision très suffisante la marche de la digestion pendant la première heure. Voici, en effet, les valeurs de la constante K calculées pour plusieurs séries.

	12 juin.				15 juin.			
	1° 10^{cm^3} gél. + 1^{cm^3} s. p. + 1^{cm^3} kin.		2° 10^{cm^3} gél. + $0^{cm^3},5$ s. p. + 0 ,5 k. + 1^{cm^3} eau.		1° 10^{cm^3} gél. + 1^{cm^3} s. p. + 1^{cm^3} kin.		2° 10^{cm^3} gél. + $0^{cm^3},5$ s. p. + $0^{cm^3},5$ k. + 1^{cm^3} eau.	
Durées.	x.	$k \times 10^4$.	x.	$k \times 10^4$.	x.	$k \times 10^4$.	x.	$k \times 10^4$.
10 min.	27	215	19	137	28	222	22	161
20 min.	46	223	34	139	44	216	37	164
30 min.	53	200	42	133	55	227	45	148
40 min.	58	188	49	131	60	213	53	155

» L'ensemble de ces résultats permet donc de conclure que la loi d'action de la trypsine sur la gélatine est la même que celle des diastases des hydrates de carbone étudiée par l'un de nous. »

BOTANIQUE. — *La famille des Clostridiacées ou Bactéries cystosporées.* Note de M. **Paul Vuillemin**, présentée par M. Guignard.

« Nous nous proposons par cette Note d'appeler l'attention des botanistes sur l'existence d'organes reproducteurs chez les Bactéries.

» *A priori*, on ne conçoit pas l'existence d'un organe reproducteur chez un être réduit à un seul plastide, à une seule énergide. Une Bactérie, considérée individuellement, peut se multiplier par scission, concentrer son

protoplasme dans une arthrospore, dans une ou plusieurs endospores; elle pourvoit ainsi aux besoins de la propagation et de la conservation; elle ne se reproduit pas.

» Mais la division du travail et la différenciation organique ne se réalisent pas seulement entre les énergides réunies en un seul corps, en un seul individu. Elles peuvent porter sur des individus distincts qui, malgré leur dispersion dans l'espace, gardent l'empreinte d'une origine commune, restent solidaires les uns des autres. S'ils ne constituent pas une même personne, ils fournissent les éléments d'une personnalité qui ne réside, ni dans l'individu, ni dans un nombre déterminé d'individus, mais qui se dégage de l'ensemble des propriétés manifestées par les individus dissemblables issus d'une même souche.

» Dans ce sens, les Bactéries sont susceptibles de posséder des organes reproducteurs, tout comme les Champignons unicellulaires de la famille des Saccharomycètes et de celle des Schizosaccharomycètes.

» Les organes reproducteurs des Bactéries sont des bâtonnets sporogènes différenciés à l'égard des bâtonnets végétatifs dans leur forme, leur taille, leur structure, *avant l'apparition des spores*. Ces bâtonnets sont des sporocystes; les spores qu'ils contiennent ont une valeur plus élevée que les arthrospores et les endospores; nous proposons de les nommer des *cystospores*.

» Le genre *Clostridium* est le type des Bactéries cystosporées. On en distinguera soigneusement les formes sporulées, en fuseau ou en baguette de tambour, dont le renflement est provoqué *secondairement* par une endospore macrosome refoulant passivement la paroi du bâtonnet végétatif. Avec le genre *Astasia*, le genre *Clostridium* constitue une famille parfaitement définie.

» Au mois de décembre 1900, nous avons rencontré, dans des cultures de Blastomycètes, une espèce nouvelle, le *Clostridium disporum*, particulièrement propre à démontrer la différenciation du sporocyste des Bactéries. Comme les asques des levures, ses sporocystes se montrent dans les cultures transportées sur plâtre.

» Les bâtonnets végétatifs sont très fins ($1^{\mu},5$ à 2^{μ} de long sur $0^{\mu},22$ d'épaisseur). Le sporocyste atteint 4^{μ}, exceptionnellement $4^{\mu},75$ de long sur $1^{\mu},33$ au point le plus renflé. A partir du renflement ovoïde, le bâtonnet se prolonge au sommet en un apicule arrondi, à la base en un long pédicelle passant progressivement au calibre du filament végétatif. Les spores, généralement au nombre de 2, sont juxtaposées dans le renflement; elles ont la forme d'un bâtonnet arrondi aux deux bouts, mesurant $1^{\mu},3$

de long sur $0^{\mu},5$ de large. Quand elles sont déjà formées, le protoplasme accumulé à la base de chaque spore se colore vivement par la fuchsine, mais disparaît à la maturité. Quelques vésicules contiennent une seule spore. Celle-ci est, tantôt semblable aux spores juxtaposées et ne remplit pas la vésicule, tantôt ovale et presque moulée sur la cavité du renflement. Dans ce dernier cas, on distingue dans les éléments jeunes deux amas fuchsinophiles : ce qui montre que la grosse spore résulte de la concrescence de deux spores normales.

» La forme des sporocystes est donc plus compliquée, la forme des spores plus régulière et leur position plus fixe que chez le *Clostridium inflatum*, d'ailleurs beaucoup plus gros.

» Les bactéries définies surtout par des caractères négatifs ont des affinités incertaines. On peut les envisager avec à peu près autant de raison comme des formes réduites de Flagellates, de Champignons ou d'Algues que comme un groupe autonome. Quelques espèces, telles que le bacille de la tuberculose, se rattachent aussi manifestement aux Champignons microsiphonés que certains Blastomycètes se rattachent aux Basidiomycètes, aux Ascomycètes, aux Ustilaginées, etc.

» Mais, de même que les Saccharomycètes forment une famille de Blastomycètes essentiels, donnant des globules végétatifs et des asques sans cesser d'être des Blastomycètes, ainsi les Clostridiacées forment une famille de Bactéries essentielles, donnant des bâtonnets végétatifs et des sporocystes, sans cesser d'être des Bactéries. »

BOTANIQUE. — *Sur la structure de la graine de* Nymphæa flava *Leitn.* Note de M. J. **Chifflot**, présentée par M. Guignard.

« Le *Nymphæa flava* Leitn. forme à lui seul, comme on le sait depuis Caspary (¹), une sous-section spéciale *Xanthantha*, parmi la sous-tribu des Eunymphéacées.

» Nous avons montré (²) que, chez cette espèce, les caractères morphologiques externes et ceux tirés de la structure interne de l'étamine et de l'ovaire étaient suffisants pour lui conserver la place toute spéciale que lui avait assignée Caspary.

» Nous n'avions pu qu'étudier la structure de l'ovule de cette plante (³) ;

(¹) *Nymphæaceaen* in Engler et Prantl, Lief. XVI, p. 8.

(²) J. Chifflot, *Contributions à l'étude de la Classe des Nymphéinées* (*Thèse* 1902, Lyon, p. 139 et 281).

(³) *Loc. cit.*, p. 150, *fig.* 110.

car dans nos cultures, par suite d'une propagation active par stolons, cette plante ne fructifie jamais.

» Il nous a été possible de nous procurer, sur un échantillon de l'herbier du Texas conservé à Kew, une graine de *Nymphœa flava* Leitn.

» Bien que ce spécimen fût étiqueté *Nymphœa mexicana* Zucc., il nous a été possible d'identifier en tous points cette espèce avec le *Nymphœa flava* Leitn., de la Floride.

» D'ailleurs, pour beaucoup de floristes, le *Nymphœa mexicana* Zucc. serait une variété à peine distincte du *Nymphœa flava* Leitn.

» La graine du *Nymphœa flava* Leitn., que Caspary a déjà signalée comme très grosse, est certainement la plus volumineuse de toutes les graines produites par les diverses espèces de *Nymphœa*.

» Elle est ovoïde et mesure environ 6^{mm} suivant son grand axe et 5^{mm} suivant les deux autres. Elle est entourée d'un arille qui l'enveloppe complètement et dont la structure (il est composé de deux couches de cellules allongées) n'offre rien de particulier par rapport à celle des autres espèces du même genre.

» Le raphé est peu saillant et l'opercule qui porte le hile et le micropyle est peu accentué. La coupe transversale équatoriale de la graine montre que les téguments ont une épaisseur totale d'environ 500^{μ}.

» Le tégument externe est formé de douze ou quinze assises de cellules. L'assise externe est très lignifiée et les cellules qui la constituent sont rectangulaires, allongées radialement; elles mesurent environ 150^{μ} de hauteur sur 70^{μ} de largeur.

» De nombreuses ponctuations s'observent sur tout le pourtour des parois. Cette structure reproduit par là même celle de la même assise chez les espèces de la sous-section Castalia de Planchon, mais elle présente ce caractère particulier de posséder une fine cuticule avec replis papilliformes atteignant 168^{μ} de longueur et à parois minces.

» Ces replis sont disposés sans ordre et correspondent, les uns aux cloisons de séparation des cellules de l'assise externe, les autres aux milieux de ces mêmes cellules.

» Ces replis papilliformes n'existent dans aucune espèce de la sous-section Castalia; nous les avons signalés, disposés en bandes longitudinales, dans le *Nymphœa Lotus* L., de la sous-section Lotos, parmi les *Symphytopleura* et dans les sous-sections *Brachyceras* et *Anecphya* de la section *Lytopleura*.

» Les autres assises du tégument externe sont également lignifiées et ponctuées. La plus grande partie est formée de cellules polygonales; mais les cellules les plus internes sont aplaties tangentiellement. Le tégument interne, d'une épaisseur moyenne de 66^{μ}, est formé, comme dans l'ovule, par deux assises superposées, qui, dans la graine, sont fortement aplaties et se présentent comme une couche membraniforme anhyste.

» De face, les cellules externes du tégument sont sinueuses comme dans toutes les autres espèces du genre *Nymphœa*. Elles arrivent à être polygonales, puis trapézoïdes, au voisinage de l'opercule.

» En résumé, les caractères morphologiques externes et internes tirés de

la graine de *Nymphæa flava* Leitn., permettent à nouveau de différencier nettement cette espèce de toutes les autres appartenant au même genre. Ils confirment cette opinion que cette plante doit être classée dans la sous-section spéciale *Xanthantha* de Caspary et qu'elle doit être éloignée de la sous-section Castalia de Planchon dans laquelle veut la placer Hooker [1]. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *La maladie des Platanes.* Note de M. J. BEAUVERIE, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Par suite de la succession de printemps froids et humides, la maladie du Platane, relativement bénigne jusqu'à ce jour, tend à devenir de plus en plus grave. Le *Glœosporium nervisequum*, champignon, auteur de la maladie, n'avait été observé pendant longtemps que sur les feuilles et aux extrémités des plus jeunes rameaux [2]; nous signalions, dès 1901, son existence sur les grosses branches et sur le tronc même d'arbres de forte taille [3]. L'action de ce champignon s'est longtemps bornée à provoquer la chute prématurée des feuilles, l'arbre se recouvrant d'ailleurs, vers le milieu de l'été, de feuilles nouvelles; maintenant, il envahit la plante entière et cause parfois sa perte.

» Nous rappellerons que le champignon forme sur la feuille des taches brunes qui suivent les nervures et envahissent le limbe autour d'elles; le pétiole lui-même est atteint, et la feuille tombe sur le sol alors qu'elle est encore partiellement verte et saine. Sur le pétiole et les nervures attaquées se trouvent de petites taches noires, un peu allongées, constituées par les conceptacles du champignon; ils caractérisent le *Glœosporium nervisequum* que l'on rangeait parmi les Mélanconiées; mais, en 1902, M. Klebahn a trouvé la forme périthèce de ce champignon qui ne serait autre que le *Laestadia veneta* Sacc. et Speg.; il faudrait donc le ranger maintenant parmi les Ascomycètes Sphæriacées. On a donné plusieurs noms au champignon du Platane, car l'on croyait avoir affaire à des espèces différentes, soit *Glœosporium nervisequum, Glœosporium valsoideum, Glœosporium Platani.* Nous avons pu nous rendre compte, après M. Leclerc du Sablon, que ces distinctions ne sont nullement justifiées.

» Le champignon n'attaque pas seulement les feuilles; dans les cas les plus graves,

---

(1) *Botanical Magazine*, 1887, tab. 6917.

(2) LECLERC DU SABLON, *Sur une maladie du Platane* (*Revue générale de Botanique*, t. IV, 1892).

(3) J. BEAUVERIE, *Sur une forme particulièrement grave de la maladie du Platane due au* Glœosporium nervisequum (*Annales de la Société botanique de Lyon*, t. XXVI, 1901).

il envahit la plante entière. On découvre aisément alors, à la surface des branches et du tronc, de nombreuses petites taches noires qui sont autant de conceptacles. Ils s'ouvrent à l'extérieur après avoir fait éclater l'épiderme et le parenchyme superficiel; fréquemment, ces ouvertures se manifestent sous la forme de trois petites fentes convergeant vers un point central. Quelquefois, dans les conceptacles jeunes, la masse saillante des spores présente une couleur rose pâle. Les plaques de rhytidome sont toutes ponctuées de conceptacles; en tombant sur le sol, elles ne débarrassent point la plante de son parasite, car celui-ci est profondément installé dans les tissus de l'hôte, et de nouvelles pycnides se reforment aussitôt sur l'écorce mise à nu.

» Quand, pendant plusieurs années de suite, les conditions de température et d'humidité ont été favorables au champignon, celui-ci passe des feuilles, où il est habituellement confiné, aux jeunes rameaux, puis aux grosses branches, et, continuant sa marche lentement envahissante, il peut arriver jusqu'au tronc. Il pénètre dans les tissus délicats que sont le cambium et le liber; sous l'action du champignon, leurs cellules brunissent, puis se détruisent et disparaissent, laissant à leur place une lacune nettement limitée d'un côté par les fibres péricycliques que le mycélium ne peut pénétrer, d'un autre côté par le bois et les rayons médullaires. On le retrouve dans le parenchyme cortical où il forme ses conceptacles; les plus anciens s'ouvrent au dehors, tandis qu'un peu plus profondément s'en organisent d'autres. Les filaments mycéliens cheminent facilement dans les cellules des rayons qui présentent de nombreuses ponctuations et, par là, gagnent la moelle où ils peuvent être très abondants. Nous ne l'avons pas observé dans le bois lui-même.

» Il résulte de ces observations que : 1° les tissus les plus actifs de la tige, le cambium et le liber, sont détruits par le champignon, ce qui entraîne la mort des branches et celle de l'arbre lorsque le tronc est envahi circulairement; 2° que le champignon se conserve d'une année à l'autre par son mycélium pérennant dans l'intérieur des tissus de l'hôte; il reparaîtra d'année en année si la température trop basse du printemps met l'arbre en état d'infériorité dans sa lutte contre le parasite, et il envahira chaque fois le végétal plus profondément.

» Nous avons pu observer un appareil conidien de ce champignon. Il se trouvait très abondant au-dessous des plaques légèrement soulevées du rhytidome. Il est constitué par des arbuscules irrégulièrement ramifiés, cloisonnés, dont les rameaux ultimes se terminent en pointe et portent à leur extrémité une spore brunâtre légèrement ovoïde de dimensions plus fortes que les pycnospores, soit de 22^{μ} à $27^{\mu},5$ sur $18^{\mu},3$ à 22^{μ}. Cette forme conidienne est analogue à celle que l'on obtient en cultivant les pycnospores en milieux artificiels; elle se laisse elle-même facilement cultiver sur milieux divers : carotte, pomme de terre, liquide de Raulin, etc., et présente quelques variations qui n'atteignent pas les spores.

» La contamination se fait au moyen des pycnospores et des conidies, et aussi, d'après Klebahn, par l'intermédiaire des ascospores, non directe-

ment, mais par les conidies qu'elles donnent en germant; celles-ci sont semblables aux conidies que l'on obtient en faisant germer les pycnospores en milieu artificiel.

» En général, les feuilles sont d'abord attaquées, puis le champignon passe des feuilles aux rameaux, de ceux-ci aux grosses branches et, enfin, au tronc en se répartissant dans les tissus comme nous l'avons dit.

» La contamination peut encore se faire directement sur les rameaux et le tronc lorsque leur écorce est encore verte et non desquamée, état qui persiste des années chez certaines variétés. Les filaments germinatifs utilisent alors les lenticelles ou les blessures pour pénétrer dans la plante. On aperçoit dans ce cas, au niveau de la partie atteinte, une tache brune, ponctuée de conceptacles, qui tranche nettement sur les parties saines avoisinantes. Nous avons facilement observé ces faits dans les pépinières.

» Il y a un autre mode de propagation très important au point de vue pratique, c'est le suivant : la multiplication du Platane se fait en pépinière par marcottes et surtout par boutures; or, si la portion de plante dont on se sert pour cet usage est déjà contaminée, il devient évident que l'arbre sera atteint et voué à la destruction par le champignon. Nous avons constaté la mort, par centaines, de jeunes Platanes en pépinière; ces hécatombes sont certainement dues au fait que nous signalons.

» Comme moyen préventif, il faudra s'assurer que les boutures employées pour multiplier les Platanes en pépinière ne sont pas attaquées par le champignon; il serait bon aussi de rechercher, parmi les nombreuses variétés que l'on peut obtenir de semis, celles qui offrent le plus de résistance au parasite, et de les propager exclusivement.

» Il n'y a qu'un seul moyen curatif, c'est l'élagage des rameaux atteints pratiqué à temps, car, lorsque le champignon a pénétré dans l'intérieur du tronc, il est évident que la taille elle-même devient illusoire. Il faut couper les branches à quelque distance au-dessous de la tache brune de l'écorce dont la limite s'aperçoit facilement et que caractérise encore la présence des ponctuations noires des conceptacles.

» La maladie des Platanes est plus grave qu'on ne l'avait cru jusqu'ici, et elle doit faire craindre, dans certaines régions, qu'on ne soit obligé de renoncer à l'emploi de ce bel arbre d'alignement. »

BOTANIQUE. — *Sur les espèces végétales exotiques des environs immédiats de Béziers (Hérault)*. Note de M. P. Carles. (Extrait.)

« La flore exotique du département de l'Hérault a été étudiée par divers botanistes, dans de nombreuses localités.... Dans toutes, il existait ou il existe des centres industriels, auxquels elles doivent une longue liste de plantes exotiques.

» Tel n'est pas le cas de Béziers. Ville d'exportation de vins, elle est à peu près dépourvue d'industrie pouvant introduire des espèces végétales nouvelles. Les tanneries ne paraissent guère avoir contribué à augmenter la flore adventice de notre région, pas plus que les Ovidés amenés sur les marchés en grand nombre. Quant aux graines emportées dans nos semences, il ne faut aucunement en tenir compte, la culture de la vigne prenant et absorbant tout.

» Nous ne pouvons donc que constater la pénurie d'espèces étrangères que nous trouvons dans notre région; celles qui viennent aux environs de Béziers proviennent de semences ou échappées de jardins, ou amenées par les eaux de l'Orb de la région de Bedarieux, ou bien encore des fumures faites avec les gadoues de la ville. Le ballast des chemins de fer, les bords du canal du Midi, les environs de propriétés où ont été faites d'anciennes cultures, peuvent donner quelques espèces.

» Si l'on considère la florule adventice des environs immédiats de Béziers, on voit qu'on peut la classer en trois séries :

» 1° Espèces qui ne viennent qu'incidemment, qui n'ont qu'une génération et disparaissent ensuite.

» Parmi elles se trouvent la Pensée (*Viola tricolor* L.), le Pied d'alouette (*Delphinium consolida* L.), le Pavot (*Papaver somniferum* L.), la Rose trémière (*Althæa rosea* Cav.), le *Petunia violacea* Lindl., le *Tanacetum vulgare* L., échappés de jardins et qui ne se trouvent qu'aux bords des propriétés dont ils ont franchi la clôture. L'*Iris germanica* L., dont on jette parfois les rhizomes; le Chanvre qui vient dans les vignes fumées avec les gadoues de la ville, le Sarrazin que l'on rencontre autour des fermes où l'on nourrit la volaille avec cette graine, sont à classer dans cette catégorie, dans laquelle on peut introduire également le *Triticum villosum* et deux plantes qui furent autrefois cultivées dans la région et qui n'ont pu se naturaliser : ce sont la Garance et la Cardère. Le *Tubia tinctorum* L. ne se rencontrait guère ces dernières années qu'à Serignan-Valras et sous les remparts de la ville, près le ruisseau de Bagnols et les tanneries; il en a disparu depuis. Le Chardon à foulon (*Dipsacus fullonum* Mill.) a disparu complètement de notre flore.

» 2° Espèces qui, si elles ne sont pas naturalisées, pourraient parfaitement le devenir.

» Ces plantes ne se retrouvent guère qu'à certaines expositions et dans certains endroits où elles ont été apportées ; elles se maintiennent très bien, se multiplient, sans trop s'écarter du centre d'apparition.

» Parmi elles citons : l'*Estcholtzia californica* Cham. qui tend à s'échapper d'un jardin des environs de Vendres, le *Centranthus ruber* D. C. appelé lilas d'Espagne, cultivé dans les jardins et qui se multiplie très bien près de Bassan; le *Tagetes erecta* croît dans la plaine près de la route de Seugnan; l'*Acanthus mollis* vient aux expositions chaudes; sa multiplication naturelle par graines est certaine, sa naturalisation, par conséquent, parfaite, mais limitée aux seuls endroits où il croît : Beauséjour, où il a été depuis longtemps observé par M. L. Seguy, et Vendres, où Braun et Theveneau le signalèrent; le *Lippia chamœdrifolia* Stead, originaire du Brésil, se multiplie abondamment près de la Dragonne.

» Il semble que nous devions ranger aussi à côté des espèces précédentes, le *Thalictrum expansum* Jord. obs. frag. V. p. 6; *Th. pubescens* D. C. non Schleich; *Th. fœtidum* Gn. non L. Ce pigamou ne paraît qu'à un seul endroit dans tout l'arrondissement : ce sont les abords de la propriété de la Dragonne, où il fut signalé par M. D. Clos (in. *Bul. Soc. Bot. de France,* 1862, session de Béziers) sous l'indication des Cotes de Beyssan. « Un *Thalictrum* voisin du *Th. minus,* s'il en diffère », disait M. Clos. Comme cette espèce est très cantonnée, qu'on ne la trouve à aucun autre endroit et qu'elle voisine un vaste parc d'où elle est sortie, à notre avis, nous ne pouvons la considérer comme indigène dans la partie méridionale de l'arrondissement de Béziers.

» 3° Espèces franchement naturalisées.

» Les plantes de cette catégorie sont acquises aujourd'hui à notre flore. Certaines d'entre elles, comme l'*Erigeron canadense* L., sout naturalisées dans toute l'Europe, le *Xanthium spinosum* L., le *Xanthium macrocarpum* D. C., croissent dans tout le midi de la France; l'*Amarantus albus* L., comme les espèces précédentes d'origine américaine, est répandu dans toutes les vignes de la région chaude du département où on l'appelle *ermol;* en revanche, il est très rare dans la région froide.

» L'*Œnothera biennis* L., plante introduite, d'après Linné, en 1614, dans un jardin d'Italie, a envahi l'Europe jusqu'aux frontières de l'Asie et y est partout naturalisé aux bords des rivières. A Béziers, cette espèce n'est pas excessivement commune et se retrouve çà et là sur les bords de l'Orb. Une plante qui vient également sur les bords de la rivière, mais en abondance, est le *Chenopodium ambrosioides* L. qui provient d'anciennes cultures. Le *Panicum digitaria* Loret, qui fut d'abord observé à Bordeaux, se multiplie dans le bassin inférieur de l'Orb. Il doit provenir de graines portées par les inondations, car M. le Dr Martin l'avait signalé à Bédarieux. L'*Eruca sativa* Lam. form. *permixta* Jord. (*Diagn.,* p. 193, *Saltem quoad locum,* Béziers) abonde sous les prisons et est complètement naturalisée depuis longtemps. Le *Sysimbrium nanum* D. C. qui, avant 1860, n'avait été observé qu'en Algérie, Tunisie,

Grèce, Géorgie caucasienne, est naturalisé sur les sables situés entre l'embouchure de l'Hérault et de l'Aude.

» A côté de ces espèces, il convient d'en citer deux qui sont aquatiques et qui sont, par cela même, moins sujettes aux variations de la température. Ce sont la *Jussiœa grandiflora* Michx. et l'*Azolla filiculoides* qui envahit tous les canaux, tous les fossés des environs de Roquehaute et qu'on n'avait guère vu encore dans l'Hérault qu'aux environs de Montpellier.

» Telle est, actuellement, la liste des espèces exotiques observées en plein champ dans la région du Biterrois, région qui constitue une vaste surface du Bas-Languedoc. »

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du pays de l'Oubangui au Tchad.* Note de M. **Lacoin**, présentée par M. Henri Moissan.

« Détaché à la mission d'occupation des territoires militaires du Tchad en 1900-1902, j'ai été chargé par le lieutenant-colonel Destenave de noter dans les pays parcourus ce qui pouvait paraître intéressant au point de vue géologique.

» Une collection de plus de deux cents échantillons de roches a ainsi été rapportée au laboratoire de la Sorbonne, où la détermination en a été faite par M. L. Gentil.

» Voici les principaux résultats de ces études, que complètent une carte au $\frac{1}{800\,000}$ et un rapport d'ensemble :

» La zone de terrain, fort étroite, sur laquelle portent mes observations commence sur l'Oubangui, par le 3ᵉ degré de latitude N., pour se terminer vers le 14ᵉ, à Bir-Alali, point extrême de notre occupation. Dans cette zone je distinguerai quatre régions : I. OUBANGUI; II. KEMO-NANA; III. GRIBINGUI et CHARI ; IV. KANEM et TCHAD.

» I. *Région de l'Oubangui.* — Dans cette région qui, pour nous, se trouvait limitée au confluent de la Kandjia (17°50′ long. E., carte Schrader), on trouve, en dehors de roches siliceuses et de diabases, plusieurs gisements de calcaires.

» Les *roches siliceuses* constituent l'îlot de Batanga, par 3°45′ latitude N. (roche jaspoïde brun clair particulièrement dure); la puissante muraille de Bangui, par 4°20′ (quartzite ou quartz de filon); la falaise de Sitongo, par 4°38′ (quartzite surmontant un grès friable qui n'est peut-être qu'une granulite décomposée). Ce sont encore des quartzites et des schistes très siliceux qui semblent dominer dans la région du confluent de la Kandjia.

» La *diabase* constitue les rapides de Zinga (3°46′); elle y passe parfois à une

variété vert clair particulièrement riche en chlorite. C'est encore elle qui constitue les rapides de l'Éléphant, couvrant vers 4°45′ une bande de plusieurs kilomètres de largeur. Quant aux rapides de Bali et de Longo (4°30′), ils sont faits d'un schiste argilo-siliceux à quartz granitique, qui présente des reflets irisés.

» Le *calcaire* apparaît en deux points distincts, à l'époque seulement des eaux les plus basses :

» 1° Par 3°15′, rive de l'État indépendant, ce sont deux beaux calcaires, l'un blanc d'origine lacustre, l'autre noir, compact, très pur, présentant de petits cristaux de calcite et rappelant assez à l'œil nu le calcaire dinantien de Sablé. M. Munier-Chalmas, qui a bien voulu examiner les échantillons recueillis, a l'intention d'en faire lui-même l'étude microscopique.

» 2° Par 5°5′, rive française, à 10^{km} environ en amont de Fort-de-Possel, c'est un calcaire marmoréen à demi translucide, qu'interrompent des surfaces micacées. A 20^{km} en amont de Fort-de-Possel, ce calcaire marmoréen passe à un véritable calschiste. La roche morphisante est un quartz de filon qui forme un gros rocher, dans le fleuve, au pied même de la Mission catholique de la Sainte-Famille.

» II. *Région Kemo-Nana.* — Dans la région qui sépare l'Oubangui du Gribingui et qu'arrosent la Kémo et la Nana, on ne rencontre plus ni calcaire, ni diabase. Ce qui domine, c'est le gneiss. Souvent recouvert de roches siliceuses et toujours de formations alluviales, le gneiss apparaît au fond du lit de tous les ruisseaux. Coupé parfois de bandes éruptives, il constitue le substratum de tout le pays, qui va du 5e au 7e parallèle.

» Ce *gneiss* présente des aspects très divers. Le plus souvent très riche en mica noir, il devient, dans certaines parties du mont Bandéro (Fort Crampel, 7° lat. N.), riche surtout en pyroxène; dans d'autres, il offre des masses cristallines arrondies de feldspath rose et d'amphibole, qui lui donnent un aspect porphyroïde. Au mont Singam (6°12′, 17°25′), c'est un gneiss tout à fait spécial, gris clair, complètement granulitisé et très fissile suivant les surfaces où est localisé le mica.

» Les *roches siliceuses* (quartzites et grès micacés principalement) couvrent de leurs surfaces faiblement inclinées toute la rive droite de la basse Nana. Un degré plus à l'est, sur l'une et l'autre rive de la rivière Ouaka, ce sont encore des quartzites et des grès qui constituent le Kaga Goué, le Kaga Banga et le Kaga M'Bré. Quant au Kaga Bayéré, il serait fait d'une granulite à microcline (observations du capitaine Truffert).

» En fait de bandes éruptives, je puis en signaler trois principales : 1° par 5°47′ aux rapides de la Tomi, situés à 2^{km} au nord de Fort Sibut, c'est une belle diorite quartzifère; 2° par 6°, c'est un granit très franc qui coupe la Kémo, en formant deux barrages distants de 1^{km}, traverse ensuite le Brouirou et va longer toute la vallée de la Bamba; 3° enfin, par 6°20′ environ, à 2^{km} au sud du petit poste de Dekoa, le granit paraît encore.

» III. *Région Gribingui-Chari.* — En descendant le Chari et dès 7°10′, le gneiss cesse de se montrer pour laisser place à des roches presque uniquement siliceuses, que traversent de puissants filons de quartz. Les petits rapides près le confluent de la Bassa, les rapides du Gribingui en amont de Finda, comme aussi les rapides du Chari en aval du petit poste de l'Irina, sont constitués par les variétés les plus résistantes de ces roches quartziteuses.

» Quant aux *roches éruptives*, elles ne forment pas de barrage sur le fleuve. A Finda se trouve en blocs isolés une diabase ophitique fort compacte, mais elle présente très peu de résistance aux agents atmosphériques.

» Dans la région de Niellim, le granite perce les alluvions pour s'élever à plus de 100^m de hauteur. Il présente deux variétés très distinctes : granite normal gris clair de Togbao et grosse pegmatite rose de Niellim. C'est au feldspath de cette pegmatite qu'est due la teinte rosée des collines de Niellim, telles qu'on les voit du fleuve.

» En aval du massif granitique de Niellim, la plaine du Chari ne présente que des alluvions terreuses ou sableuses. En amont de ce massif, on rencontre très souvent des poches profondes d'une argile grise impure et surtout des *bancs horizontaux ferrugineux*. Ces bancs sont situés à une hauteur très variable au-dessus des eaux actuelles du fleuve : 20^m dans le voisinage de l'Irina, 10^m aux environs de Finda. Dans la région Kémo-Nana, ils sont plus proches du fond des cours d'eau. Sur l'Oubangui (région aval de Bangui jusqu'à Zinga et bloc rocheux de Liranga), ils sont plus bas encore et vont sans doute plonger sous les sables et les vases du moyen Congo. Ils correspondent à d'anciennes formations alluviales, dont les masses (siliceuses, argileuses et micacées) se sont accumulées en de vastes nappes horizontales, ont été asséchées, puis ont subi l'action des phénomènes d'infiltration.

» IV. *Hadjer el Hamis. Kanem et Tchad.* — L'Hadjer el Hamis, dyke isolé au milieu des sables du bas Chari, dresse ses cinq pitons de rhyolite dans le voisinage immédiat du Tchad. Le plus haut de ces pitons mesure tout au plus 100^m de relief; les autres, complètement inaccessibles, présentent dans leur partie supérieure, dressée verticalement, un aspect caractéristique de tuyaux d'orgue. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Les poisons de l'organisme et la gestation (Éclampsie).* Note de MM. **Charrin** et **Roché**, présentée par M. Bouchard.

« Les modifications que provoque la gestation s'accompagnent d'une augmentation des poisons de l'organisme. Quand, en effet, à plusieurs lapins et dans des conditions identiques, on injecte par voie intra-veineuse les produits nuisibles contenus dans 15^g à 19^g (en rapportant au kilogramme le volume introduit) de parenchyme hépatique, suivant que la femelle qui fournit le foie est normale ou près du terme, on observe la survie ou la mort [1]. La genèse de cette augmentation de toxicité est complexe.

» Tout d'abord, après Andral et Gavarret nous avons reconnu que, chez les femmes enceintes, les oxydations diminuent ; de plus, avec M. Guille-

(1) Naturellement, suivant les cas, ces chiffres varient; mais, en général, les résultats sont dans le même sens; Valdagni a indiqué des différences de $\frac{2}{3}$.

monat, au lieu des moyennes 0,91 et 0,76 enregistrées hors de la grossesse mais dans de semblables conditions d'existence, souvent nous avons vu, chez ces femmes enceintes, l'urée baisser, $\frac{Az.u}{Az.t}$ fléchir à 0,85, $\frac{C}{Az}$ correspondre à 0,81 et l'alcalinité du sang s'amoindrir légèrement. Assurément, ces différences sont faibles; toutefois, la gestation constitue un phénomène physiologique et seuls des processus pathologiques déterminent des écarts considérables. Quoi qu'il en soit, grâce à ce ralentissement des échanges, bien des substances ne parviennent pas, par exemple, jusqu'à la phase de l'urée et s'arrêtent à l'état de ces composés plus toxiques englobés dans le groupe des matières dites extractives.

» En dehors des déchets de sa propre désassimilation, l'économie maternelle reçoit aussi, du moins partiellement, ceux des tissus fœtaux et placentaires. Or, en dépit de leur habituelle stérilité, plus encore en cas de maladie, ces tissus fœtaux renferment parfois assez de poisons pour que l'injection de l'extrait de 12g à 17g d'un mélange de viscères (foie, reins, poumons de petits lapins ou cobayes à terme) détermine des accidents mortels. Quant au placenta, il est pauvre en éléments offensifs; pour provoquer de graves désordres, nous avons dû, avec Delamare, faire pénétrer les produits renfermés dans 28g ou 32g de cet organe ([1]). En revanche, des expériences poursuivies avec M. Le Play montrent quel accroissement de toxicité humorale et quelles lésions variées ([2]) font naître des obstacles opposés au cours des fèces ou des injections, après tyndallisation, du contenu de l'ileon. Or, chacun sait que, pendant la gestation, la constipation est fréquente, souvent opiniâtre.

» A cette période, loin de compenser cet accroissement de poisons, l'élimination et la fonction antitoxique, par leurs défectuosités, aggravent cette auto-intoxication. Cette constipation réduit l'émonction qui s'opère par l'intestin. D'autre part, l'albuminurie est commune; même en son

---

([1]) Avec M. Guillemonat, nous avons, au niveau du placenta, décelé des ferments, avant tout protéolytiques; bien qu'ils nous paraissent empruntés au sang, ces ferments n'en sont pas moins retenus, comme la papaïne par la fibrine dans l'expérience de Wurtz, par l'importante masse éminemment protéique du délivre et fixés sur le passage des aliments allant au fœtus, aliments dont ils peuvent achever l'élaboration.

([2]) En dehors des lésions du squelette étudiées par Spillmann, notons des altérations du foie, des reins, une hypertrophie cardiaque, des hémorragies, des tares du sang (diminution du fer, de l'hémoglobine, etc.).

absence (donnée importante en pratique), la cryoscopie permet parfois de soupçonner des troubles rénaux. De plus, le ralentissement de CO^2 exhalé restreint la sortie des corps volatiles; en se pigmentant et quoiqu'on ait signalé une augmentation de toxicité de la sueur des gestantes, la peau semble se moins aisément prêter aux excrétions; enfin, la suppression tant de l'émonctoire menstruel que du fonctionnement, à titre de glande interne, de l'appareil utéro-ovarien vicie l'élimination ou la destruction des composés nuisibles.

» A ce dernier point de vue le mal vient surtout de l'affaiblissement de la fonction antitoxique de la glande biliaire. Une même quantité d'une même solution ($0^{mg},5$ par centimètre cube) de nicotine soumise à l'action d'un poids donné de cette glande tue environ au bout d'une journée, si le foie utilisé provient d'une femelle normale; en revanche, la mort a lieu dès la neuvième heure, lorsque ce foie riche en graisse est emprunté à une lapine prête à mettre bas [1]. Ajoutons que l'exagération des putréfactions digestives, jointe à la rétention relative des produits de ces putréfactions, ne peut qu'amoindrir le rôle antitoxique de la muqueuse intestinale, véritable glande étalée; remarquons, en outre, que, durant la grossesse, d'autres organes réputés propres à modifier des principes nuisibles, tels que les capsules surrénales, le corps thyroïde [2], subissent aussi des changements.

» Quoi qu'il en soit, au cours de la gestation, les poisons de l'organisme augmentent par excès de production, par défaut d'élimination et de destruction. Dès lors, on conçoit facilement comment de telles conditions préparent le développement de l'éclampsie, d'autant plus que, d'après nos recherches, le système nerveux des gestantes, sans doute à cause de sa déminéralisation, est plus sensible aux principes toxiques, spécialement à la strychnine. En outre, cette analyse des faits, en révélant la multiplicité

---

(1) Viola a constaté des différences plus marquées, différences que nous attribuons à ce que la graisse, qui n'est nullement antitoxique, se substitue à une partie du protoplasma hépatique.

(2) On est mal fixé sur la valeur des modifications des capsules surrénales, modifications intéressantes en particulier en raison des variations de la pression vasculaire durant les crises d'éclampsie. Avec M. Moussu, nous avons établi que l'ablation de l'appareil thyroïdien facilite la genèse des phénomènes éclamptiques; néanmoins, la signification de ces changements demande à être élucidée. Peut-être et pour une part, la congestion de ce viscère combat-elle la bradytrophie?

des sources des composés nuisibles, explique la diversité des allures cliniques (éclampsie hépatique, rénale, intestinale, cutanée, thyroïdienne, etc.). L'auto-intoxication, en général, demeure latente; mais une élaboration dépassant toute mesure, une défense par trop affaiblie [1], font éclater le mal. Ajoutons qu'on met en évidence la présence des poisons en reproduisant, grâce à des injections de sang retiré à des éclamptiques, les symptômes et les lésions de cette auto-intoxication; beaucoup plus aisément que des alcaloïdes ou des minéraux, ces poisons, en vertu de leurs origines cellulaires, peuvent faire naître des anticorps, dont, avec M. Moussu, nous poursuivons la formation. »

THÉRAPEUTIQUE. — *Les résultats de la Photothérapie et la technique de son application dans le lupus.* Note de M. **Finsen**, présentée par M. Lannelongue.

« La gravité du lupus tuberculeux est liée à sa localisation à la face, qui soustrait les malades à toute vie normale. Depuis l'invention de la Photothérapie, aucune autre forme de tuberculose n'est devenue aussi curable.

» La statistique qui a été recueillie à l'Institut Finsen, à Copenhague, de novembre 1895 jusqu'au 1er janvier 1902, porte sur 804 cas. Tous les lupiques qui se sont présentés à l'Institut sont compris dans cette statistique. Deux ou trois malades seulement, atteints de lésions effroyables des muqueuses, n'ont pas été soignés.

» Au 1er octobre 1902, l'état des malades était le suivant :

1. Guéris	412
a. Sans récidive après 2 à 6 ans	124
b. Temps d'observation inférieur à 2 ans	288
2. Guérison à peu près complète avec vestiges presque insignifiants de maladie	192
3. Encore en traitement	117
a. Amélioration manifeste ou guérison partielle	91
b. Amélioration insignifiante ou passagère	26

(1) Le foie, par exemple, de par ses fonctions, attire les éléments nuisibles; comme, dans ces conditions, ces éléments sont très abondants, à leur contact cet organe peut s'altérer et cette altération retentir secondairement.

4. Traitement interrompu (cure incomplète) 83
   a. Parce que les résultats obtenus n'étaient pas jugés satisfaisants.................................... 16
   b. Parce que les malades sont morts (31) ou souffraient d'une autre maladie grave (13).................... 44
   c. Pour des raisons étrangères 23

» En retranchant du total les groupes 4 *b* et 4 *c*, restent 737 cas. Sur ce chiffre, les groupes 3 *b* et 4 *a* doivent être considérés comme défavorables. Il reste 695 cas, soit 94 pour 100, qui sont favorablement influencés par la Photothérapie.

» Tous ces cas n'arriveront pas à guérison complète et définitive. Il en est ainsi d'un certain nombre de cas compris dans le groupe 3 *a*.

» Mais on doit ajouter qu'une telle statistique comprend les cas les plus mauvais, et que parmi les guéris il y a des malades, chez lesquels le lupus datait de 30 et 50 ans. Pour les lupus récents, les résultats du traitement sont tels qu'on peut compter sur une guérison définitive, sauf dans des cas particulièrement malheureux. Et les cas invétérés disparaîtront du Danemark, tous les cas de lupus étant maintenant reconnus et traités d'une manière précoce.

» La technique de la Photothérapie a une excessive importance, et l'on ne peut obtenir de résultats si l'on n'y prête une extrême attention. Le traitement était fait autrefois, à l'Institut Finsen, au moyen de la lampe à arc de 40 ampères; depuis qu'on emploie des lampes de 60-80 ampères, la rapidité du traitement a presque triplé. En outre, il convient d'ajouter que les cas traités par une lumière faible, puis par une lumière forte guérissent, toutes proportions gardées, moins vite que ceux traités d'emblée par une lumière forte, en raison du développement du pigment qui arrête les rayons chimiques. Il est, pour la même raison, nécessaire de faire, dans tous les cas, des séances longues.

» Un point auquel on ne saurait attacher trop d'importance est la nécessité d'obtenir en grand nombre des rayons qui pénètrent profondément les tissus. Les appareils dans lesquels on ne fait pas de concentration de lumière ne produisent pas de rayons pénétrants en quantité suffisante. J'ai fait des expériences comparatives en projetant les rayons fournis par les appareils de la Photothérapie sur des oreilles de lapin superposées de l'autre côté desquelles on dispose un papier au chlorure d'argent. Les appareils à haut ampérage employés à l'institut Finsen permettent de traverser les trois oreilles en 20 ou 25 secondes, tandis que les meilleurs des autres appareils exigent 4 ou 5 minutes.

» Les appareils dans lesquels on emploie des électrodes en fer et qui produisent un très grand nombre de rayons ultra-violets ne donnent pas de rayons pénétrants et ne peuvent convenir à la cure du lupus [1].

---

(1) J'ai établi récemment avec mon assistant, le Dr Reyn, un appareil concentrateur,

» Pour terminer, j'insisterai sur la nécessité absolue, pour le médecin, de surveiller l'application du traitement, d'apporter le plus grand soin à l'état des lampes et des appareils; c'est le seul moyen d'éviter les causes d'erreur et de déception. »

M. C. **Béis** adresse, par l'entremise de M. Haller, une Note relative à l' « Action des composés organomagnésiens mixtes sur les amides ».

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 15 juin 1903.

L'aluminium, ses propriétés, ses applications, par P. Moissonnier. Paris, Gauthier-Villars, 1903; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Moissan.)

Flore de France ou Description des plantes qui croissent spontanément en France, en Corse et en Alsace-Lorraine, par G. Rouy, J. Foucaud et G. Camus, continué par G. Rouy; t. VIII. Asnières, G. Rouy; Paris, les fils d'Émile Deyrolle, 1903; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Guignard.)

Comité des Compagnies d'assurances à primes fixes sur la vie : Compagnies d'Assurances générales, Union, Nationale. *Tables de Mortalité,* 1900, *des rentiers assurés en cas de vie,* établies par le Comité des trois Compagnies. Paris, imp. Maulde, Doumenc et Cie, 1902; 1 vol. in-4°.

Rapport sur les travaux : 1° du Conseil central d'hygiène publique et de salubrité de la ville de Nantes et du département de la Loire-Inférieure; 2° des conseils d'hygiène des arrondissements; 3° des médecins des épidémies, etc., pendant l'année 1902 *et le premier trimestre de l'année* 1903. Nantes, 1903; 1 vol. in-8°.

La Vie normale, journal d'études psychologiques, fondé et publié par le Dr Paul Valentin; 1re année, numéro-programme, mai 1903. Paris; 1 fasc. in-8°.

La Tribune médicale; série nouvelle, n° 1, 13 juin 1903. Paris; 1 fasc. in-4°.

---

dans lequel le courant n'est que de 20 ampères, qui permet de ne traiter qu'un malade à la fois et donne une lumière d'une intensité égale ou presque égale à celle des grands appareils qui ont été les premiers employés dans mon Institut.

Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik von H. von Helmholtz herausgegeb. v. Arthur König und Carl Runge; mit 4 Figuren im Text und 1 Porträt. Leipzig, Johann-Ambrosius Barth, 1903; 1 fasc. in-8°. (Hommage de Mme Ellen von Siemens.)

The Wellcome physiological research laboratories, founded 1894; Walter Dowson, Director. Londres, 1 fasc. in-8°.

The hydroida of the Pacific coast of North America, by Harry Beal Torrey. (University of California publications : *Zoology;* vol. I, p. 1-104, november 1902.) 1 fasc. in-8°.

Descriptions of two new Leeches from Porto Rico, by J. Perry Moore. (Extr. de *U. S. Fish Commission Bul. for* 1900; vol. II.) Washington, 1901; 1 fasc. in-4°.

A study of the chromosomes of the germ cells of Metazoa, by Thomas-H. Montgomery. (Extr. des *Transactions of american philosophical Society,* vol. XX.) 1 fasc. in-4°.

From Steelton to Mandalay, 1902 : *The Pennsylvania steel Company*. Steelton, Penn. (États-Unis); 1 fasc. in-12 oblong.

Report of the astronomer royal to the board of visitors of the royal Observatory, Greenwich; read at the annual visitation of the royal Observatory, 1903 june 6. 1 fasc. in-4°.

Geological literature added to the geological Society library during the year ended december 31st, 1902. Londres, 1903; 1 vol. in-8°.

Annuario da Universidade de Coimbra, anno lectivo de 1902-1903. Coïmbre, 1902; 1 vol. in-8°.

Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences; vol. XI (Centennial Volume), part 1. New-Haven, 1901-1903; 1 vol. in-8°.

Abhandlungen der königlich-preussischen Akademie der Wissenschaften, aus dem Jahre 1902. Berlin; 1 vol. in-4°.

Sitzungsberichte der königlich-preussischen Akademie der Wissenschaften; 1. Januar 1903 bis 24. April 1903. Berlin; 13 fasc. in-4°.

Ouvrages reçus dans la séance du 22 juin 1903.

Société nationale d'Agriculture de France. *Rapport sur les Cartes agronomiques,* fait par M. Adolphe Carnot, au nom d'une Commission spéciale. Paris, typ. Chamerot et Renouard, 1892; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Cartes agronomiques et Musées cantonaux, par Adolphe Carnot. (Extr. de l'*Annuaire de l'Association normande,* année 1903.) Caen, Henri Delesques, 1903; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Analyses de bronzes anciens du département de la Charente : Collection de M. Gustave Chauvet, par MM. Louis Chassaigne et Gustave Chauvet. Ruffec, imp. L. Picat, 1903; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Carnot. Hommage des auteurs.)

Les instruments de précision : Conférence faite au Conservatoire des Arts et Métiers, le 15 mars 1903, par M. d'Ocagne. Paris, 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Haton de la Goupillière.)

Les Champignons vénéneux de France et d'Europe, à l'école primaire et dans la famille, en six leçons, par Octave Grosjean. Chez l'auteur, à Saint-Hilaire, par Roulans (Doubs), 1903; 1 fasc. in-8° et 1 tableau h. t.

Notice sur les travaux scientifiques de M. H. Fischer. Paris, imp. Lahure, 1902; 1 fasc. in-4°.

Annales de la Société académique de Nantes et du département de la Loire-Inférieure; vol. III de la 8e série, 1902. Nantes, 1903; 1 vol. in-8°.

Ornis: Bulletin du Comité ornithologique international; t. XII (1902-1903), n° 1. Paris, Masson et Cie, juin 1903; 1 fasc. in-8°.

Centenaire de l'Université impériale de Jourief (1802-1902). *L'Université de Jourief pendant les cent ans de son existence;* t. I, 1re *et* 2e *période* (1802-1865), par E.-V. Piétoukhof. Jourief, 1902; 1 vol. in-8°. (En langue russe.)

Tableaux statistiques et listes du personnel de l'Université impériale de Jourief (1802-1901). Jourief, 1902; 1 vol. in-8°. (En langue russe.)

Dictionnaire biographique de l'Université impériale de Jourief pendant les cent ans de son existence (1802-1902); t. I, par G.-V. Lévitskof. Jourief, 1902; 1 vol. in-8°. (En langue russe.)

Vistas de los monumentos a lo largo de la linea divisoria entre Mexico y los Estados Unidos de el Paso al Pacifico, tomadas, por parte de Mexico, bajo la direccion del ingeniero Jacobo Blanco, jefe de la Seccion mexicana de la Comision internacional de limites que restablecio los monumentos en los anos de 1892 *a* 1895; vol. III. 1 vol. in-8° oblong.

(*A suivre.*)